

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN GEOLOGÍA
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO [2014-2015]

TÍTULO:

**GEOLOGÍA Y MINERALOGÍA DE LA MINA DIVINA
PROVIDENCIA, LEÓN.**

AUTOR/A:

RAQUEL MARTÍNEZ I CANTÓ

FACULTAT DE CIÈNCIES
GRAU EN GEOLOGIA
TREBALL DE FI DE GRAU
CURS ACADÈMIC [2014-2015]

TÍTOL:

**GEOLOGIA I MINERALOGIA DE LA MINA DIVINA
PROVIDENCIA, LEÓN.**

AUTOR/A:

RAQUEL MARTÍNEZ I CANTÓ

FACULTY OF SCIENCES

DEGREE IN GEOLOGY

FINAL PROJECT

ACADEMIC YEAR [2014-2015]

TITLE:

**GEOLOGY AND MINERALOGY OF DIVINA PROVIDENCIA MINE,
LEÓN.**

AUTHOR:

RAQUEL MARTÍNEZ I CANTÓ

AGRADECIMIENTOS.

Quisiera agradecer a varias personas la ayuda que me han prestado en la realización de este Trabajo Fin de Grado.

A **Salvador Ordóñez**, mi tutor, por su entusiasmo e implicación en este trabajo, por transmitirme su pasión por la geología y por los minerales, y por todos los comentarios que me ha hecho para que el trabajo fuera mejor.

Al personal del **Coto Escolar de León**, por darme las facilidades para estudiar en muestra de mano las muestras de villamaninita de su sala – museo.

Al grupo de **excursionistas amateurs** (Margarita, Antonio, Marta, Diego y Alberto), sin los cuales no hubiese podido coger tantas muestras ni descubrir los accesos “secretos” a la mina.

A **mi familia**, por animarme a seguir y por el apoyo que me han dado. Especialmente a mi madre, que se ha leído varias veces esta memoria poniendo su granito de arena en que el texto quedase bien y las imágenes fuesen de un tamaño adecuado.

Y por último pero no menos importante, a **Alberto Martín**, por ser la persona que más me ha ayudado y me ha dado fuerzas. Él sabe lo que he trabajado para llevar a cabo este proyecto. Por su cariño y comprensión, por hacerme reír cuando todo parecía gris y por llevarme a dar un paseo cuando ya no encontraba la inspiración. Gracias. Te quiero.

RESUMEN.

La mina Divina Providencia, situada en las proximidades de Villanueva de Ponedo (norte de León), está ubicada en las calizas de montaña del Namuriense (Carbonífero superior), zona que ha tenido grandes tensiones tectónicas (falla de León y fallas menores asociadas). El objetivo principal de este trabajo es realizar un estudio completo de la roca madre, la mineralogía y paragénesis, de forma que podamos elaborar un modelo descriptivo del yacimiento de la mina.

En la bibliografía existen numerosas referencias a ella por su inusual paragénesis (villamaninita, mineral descrito por Schoell y Power en 1920, que tiene en la mina su localidad tipo, y otros disulfuros complejos tipo pirita), aunque no sólo se centran en el estudio de este mineral (Fernández, Moreira y Paniagua, 1985; Bayliss, 1989; Alonso *et al.*, 2004), sino que también hay trabajos centrados en los yacimientos tipo Carlin-Cobalt, al que adjudican la mina Divina Providencia (Oyarzun y López, 1987, Alonso *et al.*, 1991), otros trabajos sobre la gran potencia de dolomías en este tipo de formaciones (Gómez *et al.*, 1993; Gasparrini, Bechstädt y Boni, 2006; Herrero *et al.*, 2011).

Además, se ha realizado un muestreo representativo de la mineralogía y la roca encajante, tanto a lo largo del camino de acceso (para trabajar el contexto), como en la boca de las galerías y en la escombrera (para conocer la distribución y características de la paragénesis). Posteriormente, se han preparado todas las muestras para las distintas técnicas analíticas (microscopio óptico, microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos X).

Con todos los datos, se obtiene que la roca encajante es una dolomía polimodal (tipo 1 y 2). En el tipo 1, la dolomía tiene textura no planar, con cristales anhedrales y euhedrales y de un tamaño mesocristalino. En el tipo 2, se trata de dolomías con textura planar-s, de cristales euhedrales y subhedrales, microcristalino. En ambos casos sin rasgos texturales de la caliza original. La mineralización, por su parte, se encuentra rellenando poros y espacios abiertos, a favor de la estratificación. Los disulfuros presentes en el yacimiento son, en su mayor parte, fases intermedias del sistema cuádruple $\text{FeS}_2 - \text{CoS}_2 - \text{NiS}_2 - \text{CuS}_2$. Cabe destacar la presencia de tiemannita (SeHg) en muestras de la escombrera, asociada a la oxidación de los sulfuros. La villamaninita $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ es de color negro o gris metálico, con huella negra y cristales cúbicos a octaédricos. En microscopio electrónico es anhedral, isótropo y hábito botroidal o cúbico. Tiene una red cúbica, con grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$ y celdilla unidad $a=5.6944\text{\AA}$.

La secuencia de acontecimientos es la siguiente: precipitación de calizas, dolomitización, crecimiento de sulfuros complejos (deposición primaria), sulfuros simples (reemplazamientos 1 y 2), oxidación (alteración supergénica) y silicificación. Se trata de un yacimiento hidrotermal (hablando del proceso de mineralización), con dos etapas y cuatro episodios diferenciados, empezando por los disulfuros complejos, pasando por los simples y los arseniuros y seleniuros, hasta acabar con la acidización del medio apareciendo uraninita, baritina y sílice secundaria.

Palabras clave: mina, Divina Providencia, mineralogía, villamaninita, yacimientos Fe-Cu-Co-Ni-Se

ABSTRACT.

Divine Providence mine, located in the vicinity of Villanueva de Ponedo (North of León), is located in the limestone of the mountain of the Namuriense (upper Carboniferous), that area has had large tectonic stresses (Leon fault and associated to minor faults). The main objective of this work is to carry out a full study of the bedrock, the mineralogy and paragenesis, so that we can develop a descriptive model of the mine site.

In the literature there are numerous references to it by its unusual paragenesis (villamaninite, described by Schoell and Power in 1920, mineral that has in mine its local type, and other complex disulfide type pyrite), though not only focus on the study of this mineral (Fernandez, Moreira and Paniagua, 1985; Bayliss, 1989; Alonso et al., 2004), but there are also works focused on the mines type Carlin-Cobalt, to which awarded the mine Divine Providence (Oyarzun and Lopez, 1987, Alonso et al., 1991), other works about the great power of Dolomites in this type of formations (Gómez et to the., 1993; Gasparrini, Bechstadt and Boni, 2006; Herrero et al., 2011).

In addition, a representative sampling of the mineralogy and the host rock, both along the access road (to handle the context), and at the mouth of the galleries and the waste dump has been done (to know the distribution and characteristics of the paragenesis). Subsequently, all samples were prepared for different analytical techniques (optical microscope, electron microscope scanning and x-ray diffraction).

All data gets the host rock is a polymodal Dolomite (type 1 and 2). In type 1, the dolomite has texture not planar, with crystals anhedral and euhedral and mesocrystalline. In type 2, dolomites are planar-s, euhedral and subhedral, microcrystalline. In both cases without textural features of the original limestone. The mineralization, on the other hand, is filling pores and open spaces, in favor of the stratification. The disulphides present at the site are, for the most part, intermediate stages of the quadruple system FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 . Noteworthy is the presence of tiemannite (SeHg) in samples of the slag heap, associated with the oxidation of sulphides. The villamaninite $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ is metallic black or grey color, with black mark and cubic crystals to octahedral, isotopic and habit botryoidal or cubic. It has a cubic network, with space group $\text{Pa}\bar{3}$ and cell unit $a=5.6944\text{\AA}$.

The sequence of events is as follows: precipitation of limestone, dolomiting, growth of complex sulfides (primary deposition), simple sulphides (replaces 1 and 2), oxidation

(supergene alteration) and silicified. It is a hydrothermal deposit (talking about the process of mineralization), with two stages and four episodes differentiated, starting with the complex disulfides, passing through the simple and the Arsenides and released, until the acidization of the environment appearing uraninite, barite and secondary silica.

Key words: mine, Divine Providence, mineralogy, villamaninite, deposits Fe-Cu - Co-Ni-Se.

ÍNDICE.

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES.....	4
2.1.	Contexto geológico regional.	4
2.2.	Antecedentes del yacimiento.	5
2.3.	Las dolomías encajantes de la mineralización.	6
2.4.	La mineralización.....	7
3.	OBJETIVOS.....	9
4.	MATERIALES Y MÉTODOS.	10
4.1.	Temporalización del estudio.	10
4.2.	Método de trabajo.	10
5.	RESULTADOS.....	19
5.1	Marco geológico y cartográfico de la mina “Divina Providencia”.....	19
5.2	Mineralogía y paragénesis de la mina “Divina Providencia”.	25
6.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	35
6.1.	Datos cartográficos.	35
6.2.	Dolomías encajantes.	37
6.3.	Paragénesis mineral.....	41
6.4.	Mercurio.....	42
6.5.	Villamaninita.....	42
6.6.	Modelo de yacimiento.....	43
7.	CONCLUSIONES.....	48
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	52
	ANEXO 1. Datos del microscopio electrónico de barrido.	55
	ANEXO 2. Abreviaturas de minerales.	80

1. INTRODUCCIÓN.

El presente estudio ha sido realizado en el marco del trabajo final del grado de Geología. En él se desarrolla una metodología para describir la mineralogía presente en la mina Divina Providencia.

La zona de trabajo está centrada en el N de León, al NW de la Península Ibérica, más concretamente en la zona de la Cordillera Cantábrica. En esta zona los materiales presentes pertenecen al Dominio Varisco (Hercínico), formado principalmente por rocas precámbricas y paleozoicas (figura 1). El movimiento tectónico más importante que han sufrido estas rocas sucedió durante el Carbonífero, hace unos 300 millones de años, y ha sido denominado Orogénesis Varisca, manifestándose por la formación de una gran cadena montañosa. El Macizo Ibérico es, actualmente, el mayor fragmento de esta antigua cadena. En la zona Cantábrica del Macizo Ibérico encontramos pliegues suaves y frecuentes cabalgamientos y una sucesión estratigráfica de Precámbrico a Carbonífero (figuras 1 y 2).

Los sedimentos presentes en la zona son depósitos de un mar somero que cubría el norte de la Península durante gran parte de la Era Paleozoica. Las series carbonatadas son el resultado, fundamentalmente, de la precipitación química en la cuenca marina, inducido por seres vivos o comunidades microbianas y la acumulación de esqueletos de metazoos.

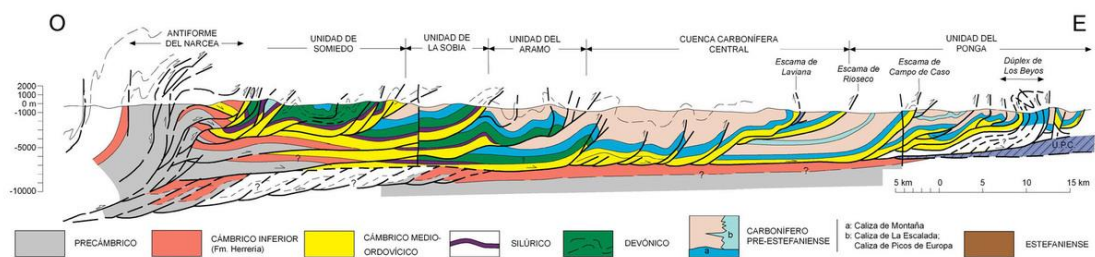


Figura 1. Corte geológico de la Zona Cantábrica que, de oeste a este va entre Degaña - Pola de Lena y Posada de Valdeón (Pérez-Estaún et al, 1988).

La zona norte de León tiene un especial interés minero, pero no sólo por el carbón, sino por minerales metálicos muy preciados, de sulfuros como zinc, plomo, cobre, e incluso oro. Este hecho queda manifiesto en la mina Divina Providencia (Fernández, Moreira y Paniagua, 1985), que será objeto de un estudio en detalle en la presente Memoria. En ella está definida una paragénesis de minerales entre los que destacan diferentes minerales de S-Fe-Cu-Ni-Co-Se-Au. Además, hay muchos más indicios de

explotaciones y labores mineras en la zona, como se ve en la figura 4 (Alonso *et al.*, 1991b; Paniagua *et al.*, 1996). Desde el punto de vista geológico, la mina está situada en el manto de Bodón, dentro de la unidad de Sobia – Bodón (figura 3, ver Gasparrini, Bechstädt y Boni, 2013), que se describirá a continuación.

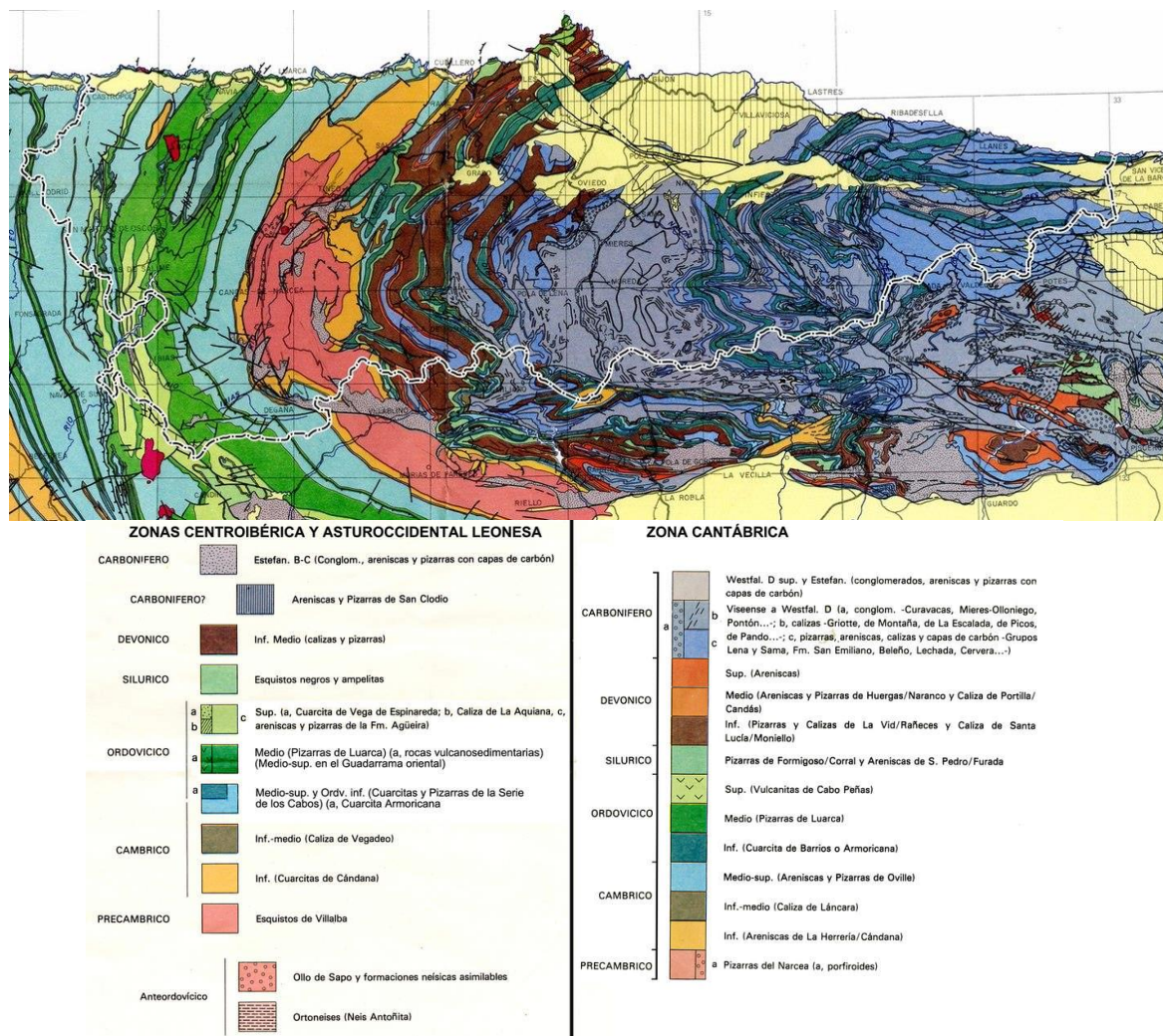


Figura 2. Geología y leyenda de la ZOAL y ZC, extraído de Parga Pondal, Vegas y Marcos (1982).

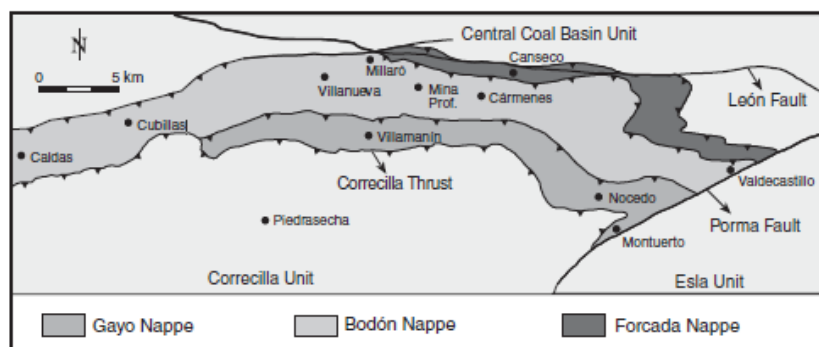


Figura 3. Mapa zonal con los principales mantos. Fuente: Gasparrini, Bechstädt y Boni (2013).

La mina donde desarrollamos la investigación está situada al norte de la provincia de León, en la Montaña Central Leonesa, en el término municipal de Cármenes. El valle está recorrido por el río Torío. La mina Divina Providencia está a tan solo 3 km de Villanueva de Pontedo (ver figura 4) y se accede por el camino del Arroyo de la mina.

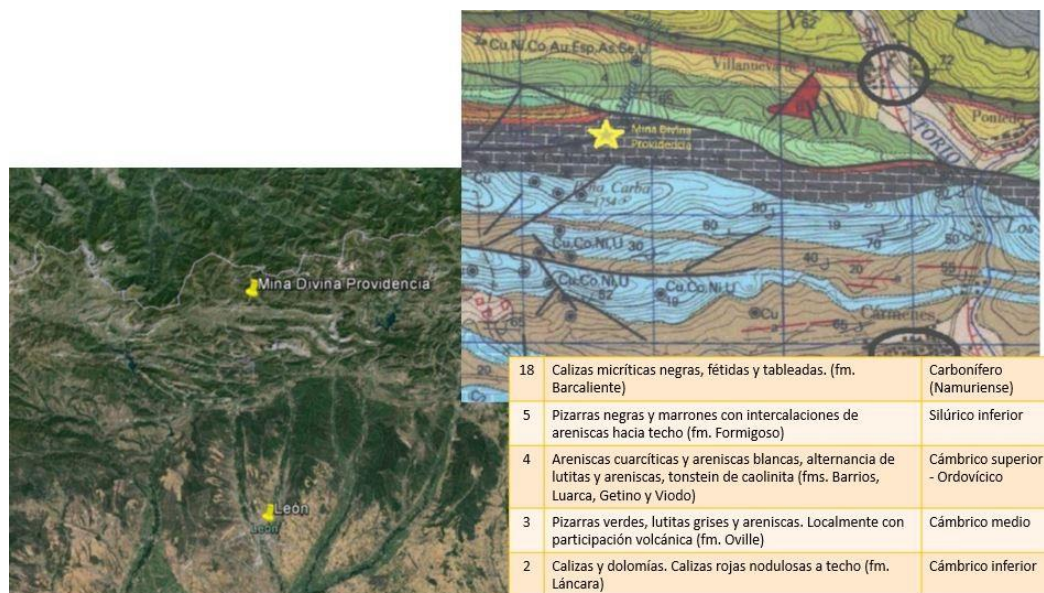


Figura 4. Situación de la mina Divina Providencia (modificado de Google Earth y Alonso et al., 1991b).

Buena parte de los minerales que se han descubierto e identificados en España proceden directa o indirectamente de labores mineras. La mina Divina Providencia es relevante por ser localidad tipo de dos minerales: Villamaninita (Schoeller y Power, 1920) y Carmenesita (Fernández, Moreira y Paniagua, 1987). Además, está declarada como Lugar de Interés Geológico (LIG) de la provincia de León.

2. ANTECEDENTES.

Son numerosas las referencias que en la bibliografía se hacen a la mina Divina Providencia. A continuación, se realiza una revisión y un análisis de dichas referencias para que sirva de punto de partida y de marco para el trabajo que se llevará a cabo.

Estos trabajos previos se pueden dividir según su temática y aportaciones principales en geológicos (geología regional, estructura, estratigrafía, tectónica), de descripción del yacimiento (desde modelos generales a nivel mundial hasta el yacimiento de la mina Divina Providencia en concreto), mineralógicos (minerales presentes en la zona, algunos de ellos singulares, y mineralogénesis) o referente a la geoquímica o cristalquímica de algunas fases minerales.

2.1. Contexto geológico regional.

Las principales referencias sobre el contexto geológico de la zona se encuentran en Marcos (1968) y se refieren a la tectónica y estructura del manto Sobia – Bodón; Fernández, Moreiras y Paniagua (1985) que realizan un estudio concreto de la zona de la mina Divina Providencia, tratando los pliegues y otras estructuras, los materiales y las fallas de forma abreviada; y Alonso *et al.* (1991a) que describe todas las formaciones del área. Marcos (1968) describe en su trabajo la roca encajante de la mina como unas calizas grises de edad Namuriense (Carbonífero medio, piso más bajo del Silensiense), conocidas como Calizas de Montaña, bien estratificadas a muro y masivas a techo, donde se intercalan algunas pizarras en cambio gradual hacia la formación de techo, Fm. San Emiliano. Estas calizas están incluidas en el manto de Bodón, que es la unidad cabalgante de la Falla de León, en dirección ESE-WNW (en la fig. 4 del trabajo se puede observar claramente este fenómeno). La falla desplaza al bloque S, el de las calizas, hacia el E, en un movimiento de strike-slip. Por su parte, Fernández, Moreiras y Paniagua (1985) indican que esta unidad, la de Sobia-Bodón, constituye la parte más septentrional de los cabalgamientos apalachenses situados al Sur de la Cuenca Carbonífera Central. Además, define la intersección de dos sistemas de pliegues, de trazados E-W y NNE-SSW, anterior a la falla de León e indica que la mineralización presente en la mina Divina Providencia se encuentra rellenando la zona de fractura, dentro de la Caliza de Montaña, cerca de una falla perpendicular a la estratificación y en relación con una falla lítrica directa. Alonso *et al.* (1991a) describen las calizas encajantes como la formación Valdeteja (Namuriense, Carbonífero medio), constituida por calizas claras, masivas con algunos intervalos más estratificados e intervalos

margosos. Este carácter lenticular está configurado por un amplio abanico de depósitos calcáreos, generalmente interpretado como “bioconstruido”. Son depósitos de plataformas carbonatadas aisladas y libres de entrada de terrígenos (ambientes de lagoon, en una cuenca de intraplaca, en una plataforma marina abierta con desarrollo de construcciones algaceas). El Carbonífero, según Alonso *et al.* (1991a) es claramente sinorogénico, con rápidos cambios laterales de facies entre ambas formaciones.

2.2. Antecedentes del yacimiento.

En la descripción del yacimiento encontramos dos tipos de estudios, los puramente geológicos y los de datación de las labores, más centrados en arqueología. Entre los primeros destaca la descripción en etapas mineralogenéticas que hacen Fernández, Moreiras y Paniagua (1985), donde lo definen como un yacimiento hidrotermal de baja temperatura, con dos estadios y cuatro episodios fundamentales (una etapa hipogénica, con tres episodios, y otra supergénica, con un solo episodio). El modelo metalogenético es de removilización sintectónica, con un pH en torno a 9, temperaturas por debajo de 135°C en un primer episodio y unos 200°C en el segundo que después descienden nuevamente, y elevada presión de fluidos que caracteriza a las reacciones sulfuro – carbonato. El último estadio corresponde a una acidización del medio con unas condiciones de pH neutro. Alonso *et al.* (1991a) recapitulan la información de la zona cercana a la mina, completándola y explicando la alteración que sufren las zonas en contacto con el encajante. En su trabajo elaboran una modelización genético – descriptiva de los yacimientos presentes en la hoja 103 del Mapa Geológico de España (Alonso *et al.*, 1991b), según el siguiente esquema:

1. Epitermales de Cu-Ni-Co-Se-Au-(Ag-EGP) en rocas carbonatadas.
2. Epitermales de Cu-Ni-Co-U-(Au) en rocas carbonatadas.
3. Epitermales de Pb-Zn-Ba-(Cu) en rocas carbonatadas.
4. Epitermales de Hg-As en rocas carbonatadas.
5. Epitermales de Fe-(Mn) en rocas carbonatadas.
6. Sedimentario-exhalativos de Fe-Mn ligados a limolitas y arenitas.

El caso de la mina Divina Providencia representa el primer tipo de yacimientos, considerado por los autores como un modelo mixto Carlin – Cobalt, siendo un modelo similar a los epitermales auríferos en rocas carbonatadas (tipo Carlin¹), pero con

¹ Los yacimientos tipo Carlin, llamados así por ser el nombre de la mina donde se describió por primera vez, presentan las siguientes características (Oyarzun y López, 1987): relación Au/Ag alta (>20:1), leyes de 4-8 g/T, geometría variable, tamaños entre 5 y 80 millones de Toneladas, magmatismo subyacente,

anomalías de Ni, Co, Cu, Fe, Au, As, U, Se y elementos del grupo de platino (PGE, platine groupe elements) asociados. Indican también los autores que los controles de la mena son el encajante carbonatado y las fracturas de alto ángulo.

En el campo de la Arqueología Industrial, Matías, Neira y Alonso (2000) hacen un recopilatorio de los trabajos prehistóricos en una mina muy cercana, la Profunda (Cármenes), con una mineralogía diferente (Cu, Co, Ni, U); De Blas y Suárez (2009) datan los trabajos extractivos de la zona en la segunda mitad del milenio III a.C., lo que nos da una visión de la importancia histórica de estos yacimientos.

2.3. Las dolomías encajantes de la mineralización.

Como se ha comentado, la mina Divina Providencia está situada en una formación donde predominan las dolomías, que son ampliamente tratadas en la bibliografía. En 1993, Gómez *et al.* caracterizaron las dolomías del sector sudeste de Picos de Europa, describiendo las dolomías de las formaciones Barcaliente, Valdeteja y Picos de Europa como unas dolomías unimodales o polimodales no planares, aunque con algún caso tipo planar-s² (clasificación de Sibley y Gregg, 1987, ver figura 5). Además, propusieron un modelo de dolomitización epigenético, de migración ascendente en el Pérmico, coincidiendo con el inicio de la distensión post-hercínica. Por su parte, Gasparrini, Bechstädt y Boni (2006) presentan dos modelos de dolomías en la zona suroeste de la Cantábrica con características distintas: la A es una dolomía tipo mosaico anhedral con una textura no planar, mientras que la dolomía B es de mayor tamaño, con extinción ondulante y texturas tipo planar-s en su mayoría. Los fluidos que contribuyen son de origen hidrotermal e hipersalino, con dominancia de Na y Mg en disolución, que habrían sido reactivados en las zonas de falla variscas.

Herrero *et al.* (2011) distinguen 4 tipos de dolomías en el grupo ediacareense de Ibor. La primera (D1) está caracterizada por ser cristales subhedrales no planares y extinción ondulante que reemplaza a calizas mudstone; la segunda (D2) consiste en un mosaico de mayor tamaño, que reemplaza a calizas packstone; la tercera (D3) es un mosaico con un tamaño de cristal medio y tiene una pobre estructura no planar; la cuarta (D4) forma parte de un cemento de relleno de huecos, que reemplazan a cristales de D3. Estas últimas se consideran como consecuencia de un fluido hidrotermal enriquecido en Mg.

fallas de gran ángulo y rocas carbonatadas reactivas. Constituyen un yacimiento de oro diseminado originado por procesos hidrotermales.

² Dolomía planar-s: cristales subhedrales de dolomía, con una permeabilidad más baja que la dolomía planar-e.

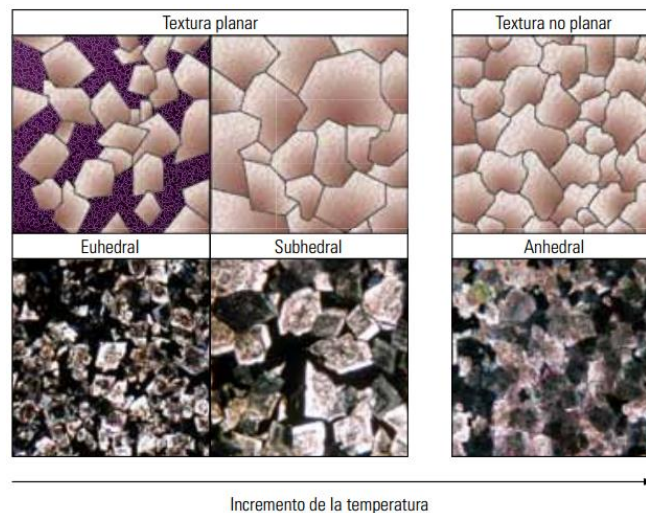


Figura 5. Clasificación de Sibley y Gregg (1987). Fuente: Al-Awadi et al. (2009).

Kleesment *et al.* (2013) describen seis tipos de dolomías en Estonia y Letonia según su tamaño de cristal y textura. Las dolomías son:

1. Dolomías microcristalinas (30-60 micras) con texturas laminadas.
2. Dolomías microcristalinas (5-10 micras).
3. Cristales zonados de dolomita dispersos en calizas.
4. Dolomía sacaroidea.
5. Dolomía finamente cristalina a medio cristalina.
6. Dolomía inequigranular.

2.4. La mineralización.

La mineralogía de la mina Divina Providencia ha sido objeto de estudio por su principal mineral, que le confiere el carácter de localidad tipo, la Villamaninita, descrita por primera vez por Schoeller y Power (1920) como un mineral negro, opaco al microscopio de luz transmitida y dureza 4.5, formulado $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{S}, \text{Se})_2$. En 1985, Fernández, Moreiras y Paniagua hicieron un análisis mineralógico (por microscopio óptico y electrónico) de la paragénesis encontrada en el área de estudio (Villamaninita, $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{S}_2$, Fukuchilita, Cu_3FeS_8 , Bravoita, $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$, Vaesita, NiS_2 , Cattierita, CoS_2 , Pirita, FeS_2 , etc.), caracterizando también un nuevo mineral, la Carmenesita (CuS_2). Para estos autores, la fórmula de la Villamaninita es un poco distinta, la definen como un mineral isótropo, de forma predominantemente botroidal, cristales fibrosos-radiados, agregados y cristales idiomórficos de hábito cúbico, cuboctaédrico y octaédrico. Constituye, a nivel cuantitativo, el 25% de la mineralización. La Carmenesita, CuS_2 , es de color pardo oscuro con matiz grisáceo o violáceo, es isótropo a débilmente anisótropo en luz reflejada, agregados

alotriomórficos inequigranulares, de tamaño inferior a $20\mu\text{m}$, rellenando grietas o reemplazándolas.

Existe un trabajo, de Paniagua *et al.* (1987) sobre la paragénesis mineral y la secuencia de cristalización de la mina Profunda, cercana a la mina objeto de estudio, que puede servir para dar una visión más general y comparativa de la región. En él se indican que se han detectado 58 especies minerales, en una mineralización que presenta importantes cantidades de Cu, Ni, Co, Fe, U, S y As, acompañados por Zn, Pb, Sn, V, Ag, Au, Bi y Ge como elementos menores, de los cuales los más ricos en azufre fueron constituidos en el primer episodio hipogénico (Villamaninita, Bravoita, Pirita, Marcasita y Siegenita cuprífera). El segundo estadio contiene los sulfoarseniuros acompañados de cuarzo (serie Cobaltita – Gersdorffita, $(\text{Co},\text{Ni})\text{AsS}_3$ y la Tennantita, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). En el tercer episodio predominan los sulfuros de cobre y hierro (Calcopirita, Talnakhita, Bornita) y tienen una presencia significativa de minerales primarios de uranio (Uraninita, UO_2). En el cuarto estadio, el supergénico, tiene una importante alteración, con sulfuros de cobre, cobre nativo y Withneyita, $\text{Cu}_x\text{As}_{1-x}$, principalmente.

La Villamaninita ha sido redefinida más tarde por Bayliss (1989) como un mineral final de la composición $\text{CuS}_2 - \text{FeS}_2 - \text{NiS}_2$.

Alonso *et al.* (2004) hacen una valoración cualitativa y expresan que la Villamaninita octaédrica (idiomorfa) es más abundante que la nodular, aunque menos estable frente a la alteración atmosférica. Además, indican que se producen reemplazamientos de la Villamaninita por otros sulfuros secundarios, principalmente bornita y calcopirita, con pérdida de Co y Ni. Como mineralización secundaria se describe la malaquita en superficie, pasando a bornita y calcopirita, y también óxido de cobalto (heterogenita).

La mayoría de trabajos se han dedicado a la cristalografía y geoquímica del mineral Villamaninita, empezando por el estudio detallado de los caracterizadores Schoeller y Power (1920), que la definen como un sulfuro doble y estructura tipo pirita, con un sistema cúbico y una composición de Cu 19%, Ni 18%, Co 7%, Fe 4%, Sulfuro 50% y Se 1.5%. Hey (1962) le realiza un nuevo análisis, sin obtener datos muy diferentes. Bayliss (1977) estudia el mineral por una difracción de rayos X, que permite tener más datos sobre el mineral en cuestión, aunque no es hasta más tarde (Bayliss, 1989) que se le asigna como grupo espacial Pa3 y redefinida como el término final CuS_2 . Marcos *et al.* (1996) establece una nueva clasificación para la Villamaninita, incluyéndola en el sistema monoclinico y no en el sistema cúbico como hasta el momento.

3. OBJETIVOS.

El presente trabajo tiene como objetivos principales los que se pasan a detallar a continuación:

1. Describir el contexto geológico del área de estudio.
2. Revisar la abundante bibliografía existente genérica y específica de la zona de la mina Divina Providencia y realizar una síntesis de la misma.
3. Revisar la bibliografía de este tipo de yacimientos a nivel mundial.
4. Evaluar la cartografía existente de la zona e incorporar la investigación propia.
5. Reconocer y describir los materiales que afloran en el área. Y muy especialmente en el encajante de la mineralización, de la zona de alteración (weathering) y de la mena. Se tomarán muestras regionales de la roca encajante para control de la mineralogénesis.
6. Realizar un muestreo representativo de los materiales con vista a una modelización descriptiva del yacimiento.
7. Estudio mediante técnicas de microscopio óptico de luz transmitida (MO), microscopio electrónico de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) de materiales seleccionados del muestreo realizado.
8. Elaborar un modelo descriptivo del yacimiento y hacer una aproximación a la génesis del yacimiento apoyándose en los datos bibliográficos y los obtenidos en el campo y el laboratorio.

4. MATERIALES Y MÉTODOS.

4.1. Temporalización del estudio.

En este estudio, las variables atmosféricas (figura 6) condicionaron el muestreo mineralógico, que se realizó entre los meses de abril y mayo (época de menos nieve). Anteriormente a eso se realizó una profunda revisión de la bibliografía disponible (tabla 1).

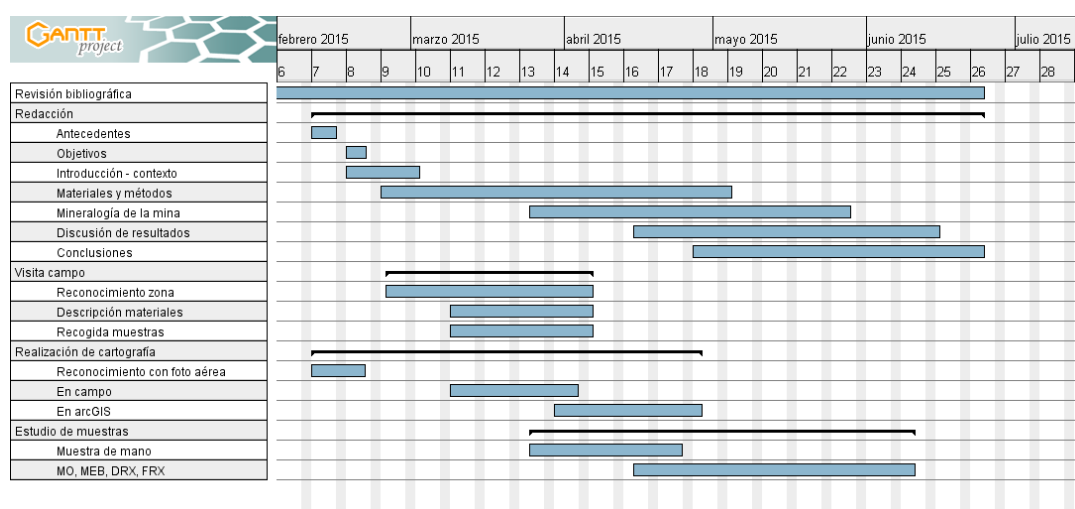


Tabla 1. Cronograma del trabajo fin de grado.



Figura 6. Vistas de la zona de Cármenes a fecha 20-02-2015.

4.2. Método de trabajo.

RECOGIDA Y REVISIÓN DE LA BIBLIOGRAFÍA.

El trabajo de documentación ha abarcado la búsqueda de todo tipo de información bibliográfica, cartográfica, fotográfica y documental referida al área de estudio en particular, así como a la temática de la investigación en general.

Esta búsqueda se ha realizado desde medios electrónicos (repositorios, revistas electrónicas especializadas), bibliotecas, etc. Siempre intentando encontrar las últimas publicaciones y los trabajos más prestigiosos realizados. Además, se han utilizado los testimonios personales e históricos para dar constancia y verosimilitud de los trabajos.

Tras la recogida, se ha procedido a la separación de la bibliografía por temáticas específicas de la siguiente forma: yacimientos, mineralogía y mineralogénesis, contexto geológico y cristalografía. Lo que ha permitido un análisis más detallado y comparado de los artículos estudiados. Con los datos extraídos se han realizado unas fichas del yacimiento y del mineral Villamaninita para compararlos con los datos obtenidos en este trabajo.

MUESTREO DE LA MINERALOGÍA PRESENTE Y DE LA ROCA ENCAJANTE.

El trabajo de reconocimiento directo del área de estudio constituye la base de la investigación. Para ello se han llevado a cabo una serie de recorridos sistemáticos por toda el área de estudio, tomando datos y muestras en lugares relevantes.

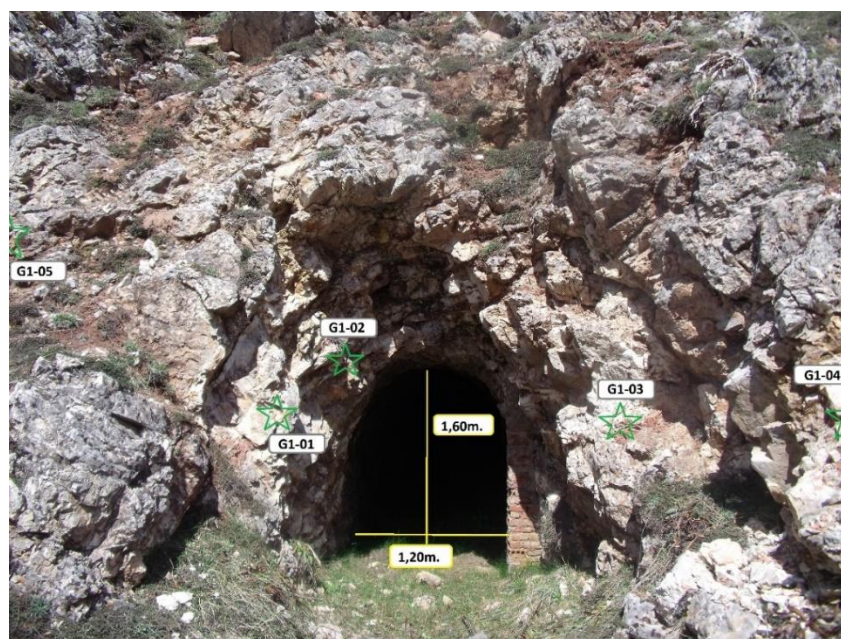


Figura 7. Situación de las muestras cogidas en la Galería 1 (más baja topográficamente) y dimensiones de la misma. Las muestras G1-05 y G1-04 distan 1m de la boca de la mina.

La recolección de las muestras de los diferentes sitios de muestreo se realizó en zonas accesibles, como la escombrera y la zona de entrada a la mina subterránea. Para el segundo caso se eligió un muestreo sistemático, con la dirección perpendicular a la estructura, según los cambios de alteración de los materiales (como en la técnica de

muestreo de caminos y trincheras, figuras 7, 8 y 9). Se ha hecho así en las dos bocas de galerías encontradas. Este muestreo dará como resultado dos partes por cada muestra en cada punto, una destinada a los estudios de laboratorio (lámina delgada, MEB, difracción de Rayos X...) y otra para su análisis y descripción en muestra de mano.

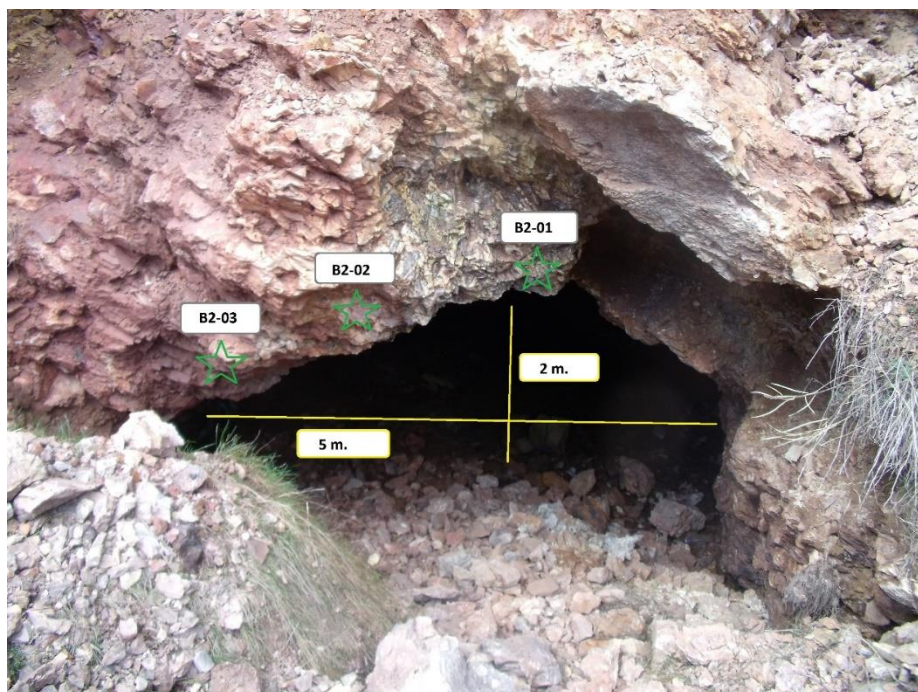


Figura 8. Situación del muestreo realizado en la Galería 2 (o principal) y sus dimensiones.



Figura 9. Situación del muestreo externo de la Galería 2, a 2m de la entrada de la mina.

Para el muestreo de la escombrera se utiliza un muestreo aleatorio, donde éstas se han tomado en intervalos de espacio variable y distribuido al azar (fig. 10).



Figura 10. Puntos de muestreo en la zona de escombrera (MP-E), las dos galerías de la mina (MP-G1, MP-B2) y una muestra extraída de la zona de alteración (MP-W-01).

Además, se ha realizado un pequeño muestreo para describir los materiales a lo largo de la columna estratigráfica en el camino de acceso a la mina (figura 11). Esto sirve de apoyo del conocimiento del contexto y comprobación de la cartografía.



Figura 11. Figura satélite donde se localizan los puntos de muestreo a lo largo del camino de acceso a la Mina Providencia.

TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO.

Las ciencias geológicas tienen a su disposición diversas técnicas que permiten la correcta identificación y caracterización de un determinado tipo de roca, principalmente basados en campos como la petrología, mineralogía y geoquímica (Blasco *et al.*, 1992). Además, cada técnica exige un material distinto que hay que conocer.

Análisis petrográfico macroscópico.

Se realiza un reconocimiento y descripción de los materiales que afloran en el área, muestreados como se ha comentado en el apartado anterior, con ayuda de una lupa, un martillo, etc. Lo que permite realizar una selección de las muestras a estudiar con otras técnicas.



Los criterios utilizados para la descripción han sido los siguientes: las propiedades físicas (color en roca fresca y en campo según las tablas Munsell, 2009) (imagen 12), tamaño de los cristales, dureza, tamaño de grano, brillo, forma, exfoliación) y datos estructurales (estratificación y fracturas, orientación y buzamiento de los estratos, laminaciones y rizaduras si aparecen).



Figura 12. Una de las tablas de Munsell (2009) que se ha utilizado para la descripción.

Análisis petrográfico microscópico.

El estudio de muestras mediante el microscopio de polarización “consiste en un sistema de iluminación por un haz de luz polarizada (figura 13) que atraviesa una muestra delgada de roca de unas 30 micras (0.03mm) de espesor y un segundo polarizador cuya dirección de vibración seleccionada se dispone a 90° del polarizador inferior”.

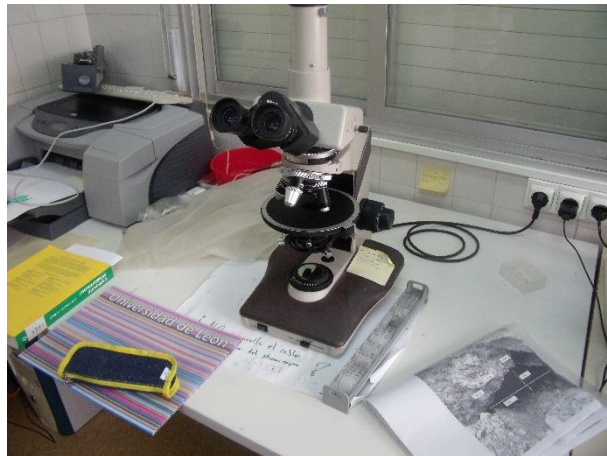


Figura 13. Microscopio óptico utilizado para el estudio de las muestras.

El método permite conocer la estructura y textura de la roca, la mineralogía de los granos cristalinos que la forman y la disposición y naturaleza de las superficies de contacto, además de interpretar el origen del material, su génesis y su relación con la mineralización de estudio.

Se debe llevar especial cuidado en esta técnica con la identificación de varias poblaciones de tamaños de cristales, ya que puede tratarse de secciones no diametrales.

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se ha utilizado un Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S3000N de la Universidad de Alicante que cuenta con un detector de rayos X marca Bruker modelo XFlash 3001 para microanálisis (EDS) y mapping. Dispone del modo de trabajo en presión variable para observación de muestras no conductoras sin necesidad de recubrirlas con material conductor.

La fuente de excitación es un haz de electrones que impacta sobre una muestra de roca pulida. La preparación de las muestras para este método es muy sencilla (figura 14). El método proporciona información detallada por sus características de gran profundidad de campo (0.5-0.8mm), resolución (50Å) y un alto rango de aumentos

(hasta 150000). Los estudios que se realizan mediante MEB en modo de electrones retrodispersados son:

- Heterogeneidad de los individuos minerales.
- Hábito, zonación composicional, composición de facetas y caras, mecanismo de crecimiento de los cristales minerales.
- Composición química de los individuos minerales extremadamente pequeños (microfases).
- Determinación de las especies minerales, su paragénesis, relaciones topo-mineralógicas y sus características geoquímicas.
- Presencia de inclusiones y, en su caso, identificación de las mismas.

El método permite observar muestras poco rugosas y pulidas. Primero se seca la muestra y se monta en una placa de latón mediante una solución de plata. Las dimensiones deben estar entre unos pocos milímetros y unos pocos centímetros. Después, se introduce en la pequeña cámara de vacío de instrumento para ser analizadas.



Figura 14. Algunas de las muestras preparadas para el MEB.

Se producen unos rayos X característicos como consecuencia de los saltos de electrones a niveles de menor energía, lo que permite la identificación de los diferentes elementos químicos presentes en la muestra (cada elemento tiene un pico característico de sus correspondientes saltos cuánticos).

Finalmente, se puede obtener un mapa composicional en el que se registra la localización de cada elemento en cada figura (en cuentas por segundo), es decir, se muestra la intensidad de cada elemento según la posición xy de la matriz seleccionada (Castro Dorado, 2015). Este mapa proporciona información sobre las zonaciones

composicionales en minerales, permitiendo la identificación de las inclusiones de pequeño tamaño.

Difracción de rayos X.

Es la técnica más adecuada para la identificación y el estudio de los parámetros de las fases minerales, ya que permite estudiar la estructura y las variaciones en la misma inducidas por la posición de los diferentes elementos dentro de la red cristalina. Su base es la ordenación en red cristalina específica de los átomos para cada mineral, lo que permite reconocerla e identificarla.

Esta técnica resuelve, principalmente, los siguientes casos concretos, que argumentan porqué se ha considerado útil para este estudio:

- Diagnóstico de las sustancias minerales.
- Estudio de series isomorfias.
- Estudio de estructuras cristalinas para establecer índices específicos.
- Evaluación del grado de dispersión y tamaño de los cristales.
- Estudio de la estabilidad estructural de los minerales y tratamientos.
- Análisis de fases de las rocas, menas y productos de sus tratamientos tecnológicos tanto cualitativo como cuantitativo.

Figura 15. Molino de bolas Fritsch, se utilizó a 450 rpm y 10 minutos de tiempo.

La muestra se pulveriza (figuras 15 y 16) para evitar las orientaciones de las fases minerales, que refuerzan las señales de algunas rayas de espectro de difracción, y se obtenga una muestra aleatoria de fragmentos cristalinos, y se monta en un portamuestras.





Figura 16. Bolsas con las muestras pulverizadas preparadas para mandar al laboratorio de difracción de Rayos X.

TAREAS DE GABINETE COMPLEMENTARIAS.

Se analiza y complementa la información recogida en el campo mediante una serie de técnicas, entre las que destacan las siguientes:

- Fotointerpretación: apoyo de la interpretación de la fotografía aérea del sector.
- Cartografía: se realiza, basándonos en el mapa geológico de la 2ª serie MAGNA, n° 103, y con base topográfica del Instituto Geográfico Nacional, una comprobación de la cartografía existente. La comprobación se ha basado en la recogida de datos en el campo, completados con la fotointerpretación y georreferenciación del mapa con la ayuda de soporte informático (ArcGIS).
- Trabajo de las fotografías tomadas en campo, mediante software específico, para acompañar la memoria, esclareciendo algunos puntos y dando apoyo visual.
- Redacción de la presente memoria del trabajo, en soporte informático.

5. RESULTADOS.

A partir de la información expuesta en los apartados anteriores, y de los datos recogidos en el campo y laboratorio, se describen los resultados obtenidos.

5.1 Marco geológico y cartográfico de la mina “Divina Providencia”.

A lo largo del camino de acceso a la mina se ha analizado los materiales encontrados, así como los datos de dirección y buzamiento y los contactos entre ellos.

De base a techo se encuentran:

Formación Oville (Cámbrico medio).

Muestra MP-00-02.

Se trata de lutitas de color gris oscuro (códigos 10G4/2 – verde grisáceo en campo y 5B6/2 – azul pálido en corte fresco, según la tabla de Munsell, 2009), con textura lepidoblástica y marcada foliación. En campo presenta trazas fósiles y nódulos de óxido (fig. 17).



Figura 17. Lutitas de la formación Oville con icnofósiles (izq.) y nódulos (der.).

Tiene mucho suelo encima y la vegetación no permite una buena observación del afloramiento. La dirección de la formación es N80E y buza 25° al norte.

Formación Barrios (Cámbrico superior – Ordovícico).

Muestras MP-00-01, MP-00-03 y MP-00-04. Las analizamos por separado:

MP-00-01: areniscas cuarcíticas, de color blanco azulado en corte fresco (5B9/1) y naranja – verdoso en campo (10YR7/4), con minerales negros milimétricos. El tamaño de grano es arena, homogéneo. Se encuentran al borde del camino de acceso, caídas de la parte superior (figura 19).



Figura 18. Contacto de la formación Oville con la formación Barrios (superior).

MP-00-03: cuarcitas con granulometría de unos 2 mm de diámetro (grano grueso), de color blanco a transparente en corte fresco (N9) y marrón claro en campo (5YR6/4), con minerales milimétricos negros, selección homogénea, textura equigranular y cristales euhedrales. No presenta estructuras sedimentarias ni fósiles.

MP-00-04: arenisca muy oxidada.

La formación se presenta de forma masiva en las capas grises, y poco estratificada en las capas blancas. Estas últimas tienen unas medidas generales tales como N89E/87N.

A techo de la formación se encuentran rocas vulcanoclásticas, cuarcitas principalmente. Las muestras las podemos agrupar en dos categorías según los colores que tienen. El primero de ellos (formado por MP-V-02 y MP-V-04), de color blanco (N9, según Munsell) en corte fresco, aunque en campo tienen colores diferentes. La muestra MP-V-02 tiene un color gris – rosa anaranjado (10R8/2), mientras que la muestra MP-V-04, al igual que la MP-V-01, tiene un tono marrón medio en campo (5YR4/4, según Munsell). En corte fresco, la muestra V-01 tiene un color gris oliva ligero (5Y6/1). La muestra MP-V-03 en corte fresco tiene colores similares a la muestra MP-V-02 en campo (5YR 7/2 – gris rosa anaranjado) y diferente en la muestra de campo (10R5/4 – marrón rojizo pálido).

Las muestras MP-V-02 y MP-V-04 en corte son, a escala macroscópica, iguales a la muestra MP-00-03, es decir, son cuarcitas con granulometría de grano grueso, con minerales milimétricos negros (la mayoría están ya oxidados y toman colores ocres), selección homogénea, textura granoblástica y granos euhedrales.

Las muestras MP-V-01 y MP-V-03 tienen una dureza menor, lo que indica que no tienen la misma cantidad de cuarzo en su estructura. Los granos son de tamaño arena, de selección homogénea.

Ninguna de las muestras presenta estructuras sedimentarias o restos fósiles.

Formación Formigoso (Silúrico inferior).

Muestra MP-00-05.

Pizarras marrones a negras (10YR6/6 – naranja amarillento oscuro en campo; 5GY2/1 – negro verdoso y N4 gris medio oscuro en corte fresco) con pátinas de óxido, brillo metálico con iridiscencias rojas y amarillas. Hacia techo son mucho más cementadas y presentan intercalaciones de pequeñas capas de areniscas (menores a 5 cm de espesor). La textura es lepidoblástica, pizarrosa, y presenta una foliación muy marcada (figura 19). No se observan en campo estructuras sedimentarias.



Figura 19. Formación Formigoso, totalmente caótica.

Es un mal afloramiento, está todo muy roto y muy caótico. La formación, en el punto más estudiado, tiene un espesor menor a 1 metro.

Formación Calizas de Montaña – Barcaliente (Carbonífero medio, Namuriense).

Muestras MP-00-06 y MP-00-07.

Calizas – dolomías claras (10YR6/2 – marrón amarillento pálido en campo; 10YR8/2 – naranja muy pálido) con cristalizaciones de calcita, contiene muchos huecos pequeños, milimétricos, que podrían contener minerales que se disolvieron. Presenta, también, pequeñas cavidades con cemento mesocristalino. No presenta bioclastos. Mudstone (Dunham, 1962). En campo se observan lentejones de tonos más oscuros. El

tamaño de grano es milimétrico, mientras que las recristalizaciones son de 1 – 2 cm. Está bien seleccionado, homogéneo (figura 20). Presenta, en la mayoría de zonas, dos sistemas de fracturas en cruce de 60°.



Figura 20. Calizas de la formación Barcaliente a muro.

En MP-00-07 hemos recogido una muestra de tono rojizo en corte fresco (5YR5/2 – marrón claro en campo; 5R6/6 – rojo claro en corte fresco, según Munsell, 2009), con algunas caras con brillo negro – azulado metálico, y con color negro mate en campo. Los granos son finos, tamaño limo, y presenta nódulos de hierro (figura 21).



Figura 21. Muestra de tonos rojizos en MP-00-07 de la formación Barcaliente.

A lo largo de la campaña de campo realizada se han tomado datos estructurales de los materiales estudiados (contactos, dirección y buzamiento de los estratos). Estos datos se han ido comparando, en el momento y sobre el terreno, con el mapa cartográfico de la zona, E 1:50.000, número 103 (Alonso *et al.*, 1991b), tal y como marca uno de los objetivos del presente trabajo (apartado 3). Se ha elegido esta cartografía para la revisión por ser la más actual publicada y ser la más consultada a nivel internacional de cuantas han sido publicadas.

Los datos obtenidos se han tratado en ArcGIS, para superponerlos tanto al mapa topográfico (Instituto Geográfico Nacional) como al mapa cartográfico de referencia (Alonso *et al.*, 1991b). De este modo, se obtiene como resultado una correlación total entre contactos y materiales (como indican las muestras) y una mayor red de datos de dirección y buzamiento (figura 22 y 23).

En general, podemos ver que la estructura de la zona tiene una dirección aproximada E – O y buza hacia el norte unos 70° . Se encuentra una zona muy fracturada en la franja de contacto de la formación Formigoso y la formación Calizas de Montaña, favorecida por la esquistosidad de las pizarras. Éstas aparecen con un espesor menor al de 1 metro y todo su afloramiento sufre el mismo grado de fracturación.

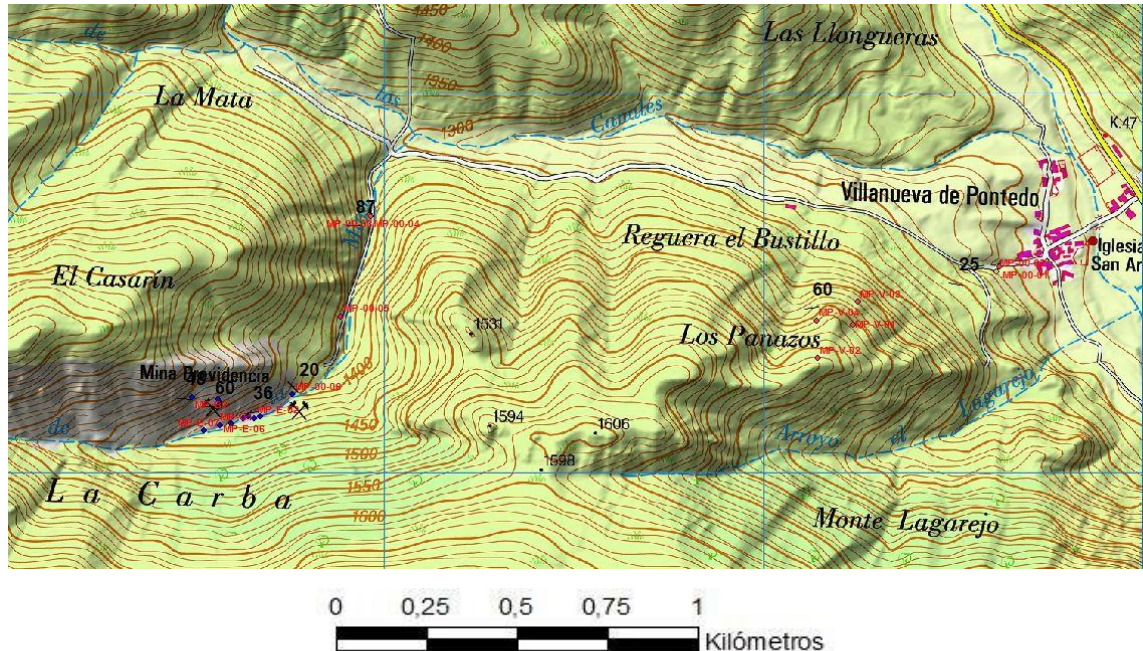


Figura 22. Datos estructurales y muestras cogidas en las campañas de campo, representados sobre el mapa topográfico (IGN).

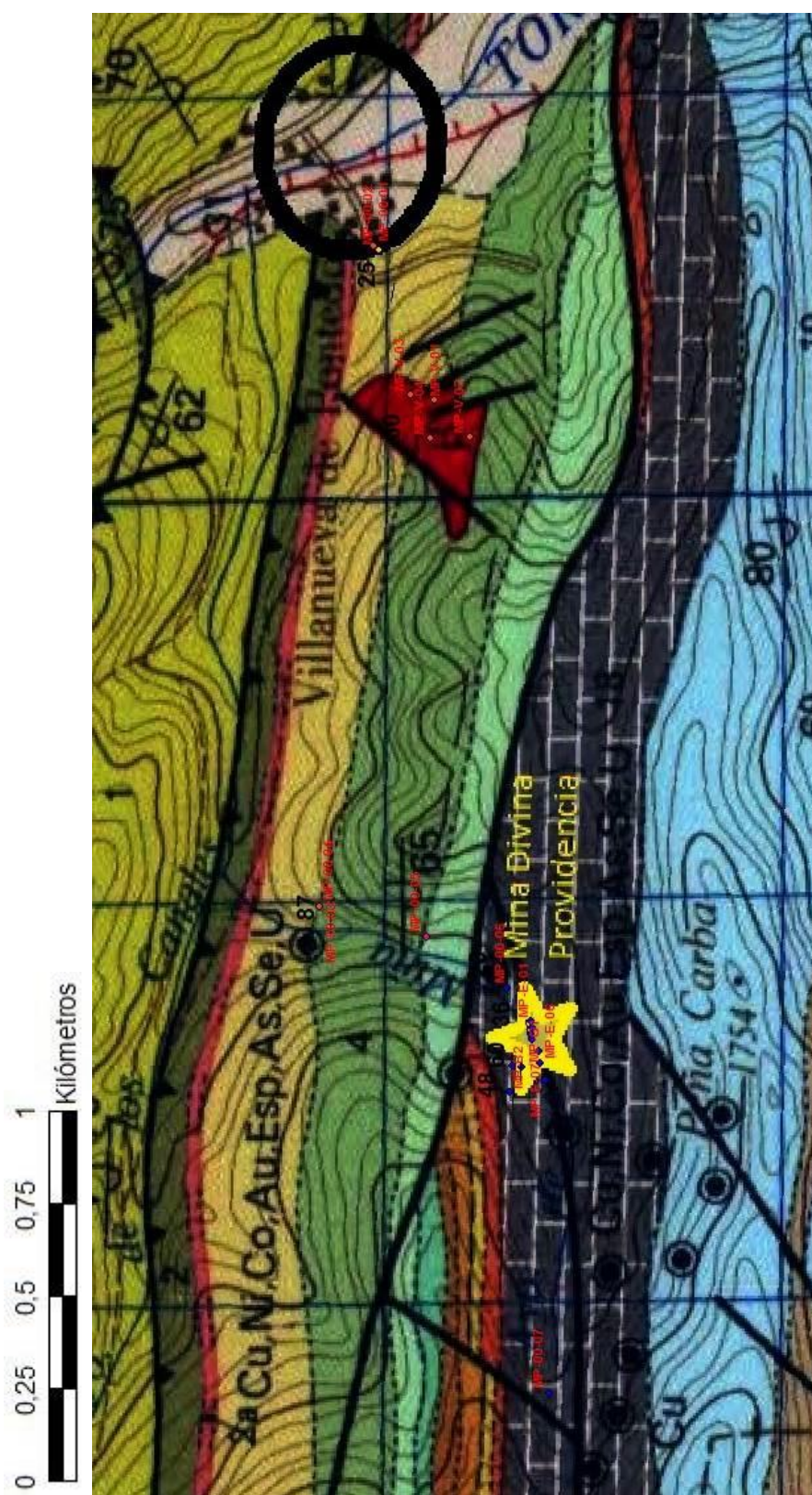


Figura 23. Datos de campo y muestras representadas sobre la cartografía de Alonso et al., 1991b.

5.2 Mineralogía y paragénesis de la mina “Divina Providencia”.

La mina “Divina Providencia” se encuentra situada en la formación Barcaliente, que tienen una dirección muy homogénea a lo largo de toda su extensión (aproximadamente E-O y con buzamientos alrededor de los 54°).

En campo, se encuentran dos accesos diferentes a la mina. Uno de ellos se encuentra a unos 1460 metros de altitud y tiene unos 25 metros de largo, es una única galería horizontal sin contacto con mineralización principal. El otro, situada a una altitud de 1500 metros, consta de una galería principal de entrada de la que parten otras galerías, aunque actualmente están muchas de ellas tapadas. Ya su entrada nos da una idea de que dentro encontraremos diferentes minerales. En este acceso se ve perfectamente que la mineralización principal sigue la estructura de la formación, es decir, a favor de la estratificación (figura 24).



Figura 24. Acceso superior (y real) a la mina "Divina Providencia". La flecha naranja indica el buzamiento y dirección de la mineralización.

Para el análisis petrográfico se prepararon 22 láminas delgadas (30 micras) de los afloramientos muestreados. El estudio se realizó a través de un microscopio petrográfico óptico, equipado con una cámara. Este estudio se ha enfocado a la descripción detallada de las características petrográficas del material donde se encaja la mineralización (tipo de carbonato, fase mineral, tamaño de los cristales, así como del tipo de porosidad y de fracturas presentes).

Para clasificar las dolomías, la clasificación utilizada es la propuesta por Sibley y Gregg (1987). Este esquema describe las texturas que se producen como resultado de la cinética de nucleación y crecimiento. Las principales divisiones de esta clasificación se basan en las distribuciones del tamaño del cristal, pudiendo ser unimodal o polimodal, y sobre la forma planar o no planar de los bordes de los cristales (Gago Revuelta, 2013). Además, también se han utilizado como base los documentos de Alonso, Martín y Martín (2010), de Tucker y Wright (2005) y de Hallsworth, C.R. y O'B Knox (1999).

Las dolomías estudiadas están constituidas por cristales de dolomita de colores claros. Respecto al tamaño de cristal, tenemos dos poblaciones bien diferenciadas, una con un tamaño pequeño y otra con un tamaño de cristal muy superior, que se ve a simple vista en muchos casos. En las láminas delgadas observamos que también existen minerales opacos (como piritas idiomorfas u otros óxidos y sulfuros). El proceso de dolomitización ha borrado los rasgos texturales de la caliza original. Además, la forma de los cristales varía entre xenotópica e idiotópica, según sean las dolomías mesocrystalinas o microcrystalinas respectivamente (fig. 25 y 26). Encontramos en todas las láminas una extinción ondulante muy clara en los cristales de gran tamaño y algunas maclas de deformación. La porosidad es baja y del tipo intercrystalina (rómica) e intracrystalina (triangular).

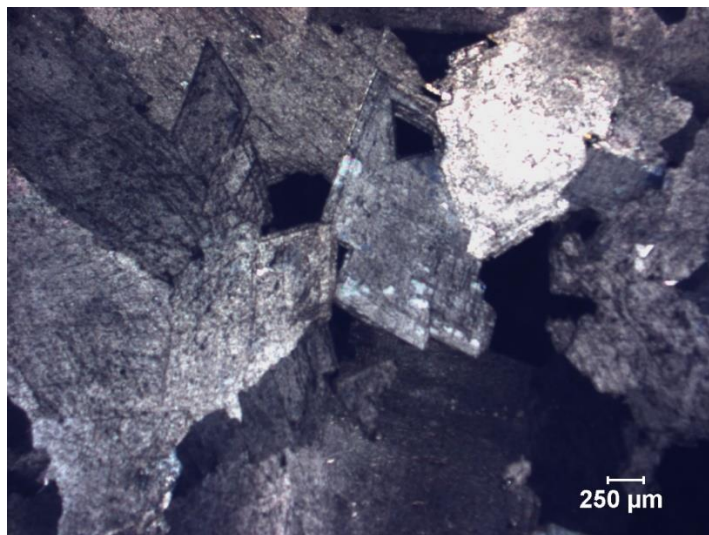


Figura 25. Figura al microscopio óptico de la muestra MP-B2-06, donde se observa los cristales de dolomita romboédricos, euhedrales, con los huecos en triángulos característicos.

Uno de los pocos ejemplos de dolomita mesocrystalina euhedral.

Según la clasificación de Sibley y Gregg (1987), las dolomías son: polimodales, con texturas no planares y planares-s, mesocristalinas y microcristalinas, con reemplazamiento total de las estructuras anteriores (tabla 2).

	DOLOMÍA 1	DOLOMÍA 2
Textura	No planar	Planar-s
Forma de los cristales	Euhedral a anhedral	Euhedral a subhedral
Tamaño de los cristales	Mesocristalino	Microcristalino

Tabla 2. Resumen de las características de los dos tipos de dolomías descritos.

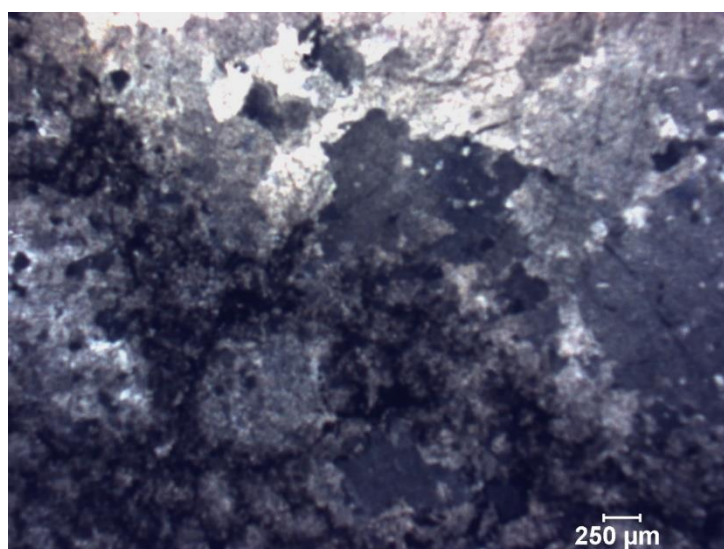


Figura 26. Muestra MP-E-08 vista al microscopio óptico, donde se observan los cristales anhedral de dolomita, con un tamaño microcristalino en la parte inferior de la fotografía y con un tamaño mesocristalino en la parte superior de la misma.

La mineralización, como se ha comentado, se encuentra rellenando los poros y espacios abiertos y precipitación coloidal, aunque también existe una parte de mineralización que reemplaza a las dolomías.

Mediante el estudio de las muestras en microscopio electrónico de barrido, se han obtenido los datos de la mineralogía principal del yacimiento (en su mayoría, opacos en luz transmitida). Los disulfuros presentes en el yacimiento son, en su mayor parte, fases intermedias del sistema cuádruple $\text{FeS}_2 - \text{CoS}_2 - \text{NiS}_2 - \text{CuS}_2$ (Fernández, Moreira y Paniagua, 1985, figura 26).

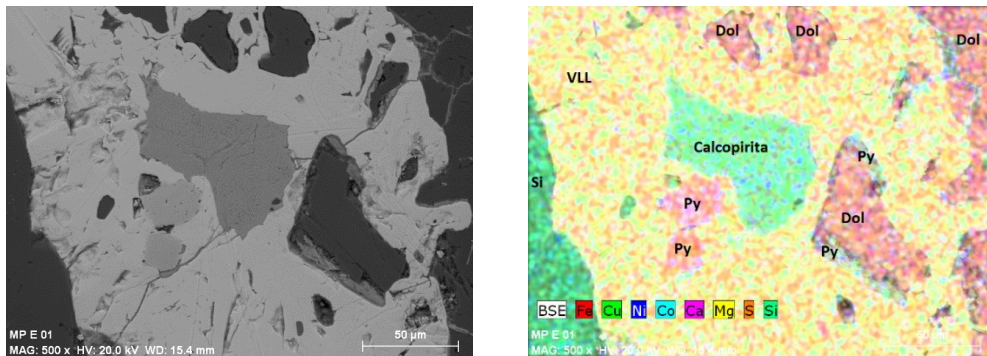


Figura 27. Original y mapping de la muestra MP-E-01, con los diferentes elementos representados.

La mineralogía extraída de los datos (ver los datos MEB y la interpretación de los mapping en Anexo 1, y las abreviaturas en el Anexo 2) es interpretada, según lo descrito en la bibliografía, como:

- | | |
|---|--|
| ✓ Villamaninita ($(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$). | ✓ Uraninita (UO_2). |
| ✓ Pirita (FeS_2). | ✓ Vaesita (NiS_2). |
| ✓ Calcopirita (CuFeS). | ✓ Cinabrio (HgS). |
| ✓ Fukuchilita (Cu_3FeS_8) | ✓ Clausthalita (PbSe). |
| ✓ Carmenesita (CuS_2) | ✓ Tiemannita (HgSe). |
| ✓ Niquelina (NiAs). | ✓ Covellina (CuS). |
| ✓ Barita (BaSO_4). | ✓ Marcasita (FeS_2). |
| ✓ Rejalgar (AsS). | ✓ Calcosina (Cu_2S). |
| ✓ Linneíta (Co_3S_4). | ✓ Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). |
| ✓ Rutilo (TiO). | ✓ Azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). |
| ✓ Cobaltita (CoAsS). | ✓ Cuarzo (SiO_2). |

Como en este estudio nos hemos querido centrar en la villamaninita (figuras 28, 29, 30 y tabla 3), se ha procedido a la realización de una ficha descriptiva de la misma, para dar una visión más global y sintética de los datos.

FICHA TÉCNICA: VILLAMANINITA

Fórmula: $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{S}_2$

Figura 28. Villamaninita cúbica. Sala de los minerales, Coto Escolar, León.



Propiedades en muestra de mano.

- Color: negro a gris.
- Brillo: metálico.
- Huella: negro.
- Dureza: se ralla con el acero.
- Magnetismo: diamagnético (no presenta).
- Hábito: cúbico y masivo.
- Forma: cristales cúbicos a octaédricos, masas granulares y concreciones.
- Exfoliación: -
- Fractura: -

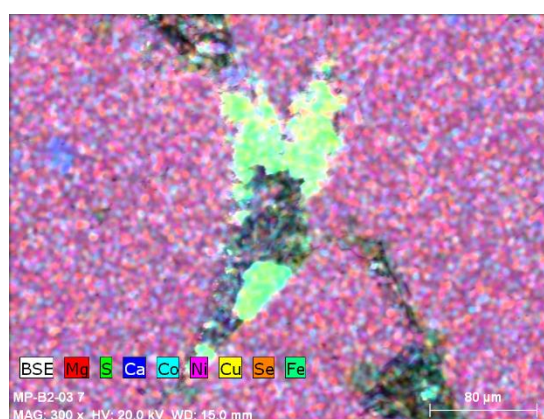
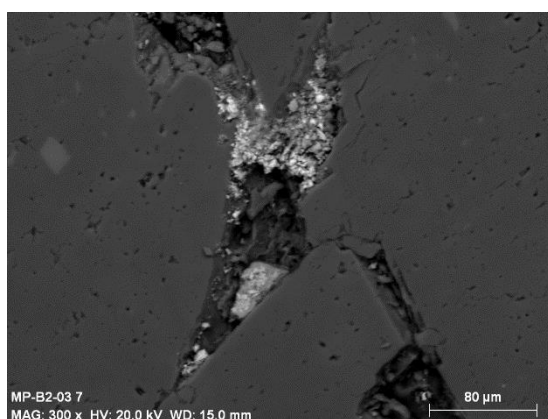
Espectrometría óptica: microscopio óptico.

- Forma: anhedral en botroidal, euhedral en cúbico.
- Hábito: botroidal o cúbico, octaédrico.
- Isotropía: isótropo.
- Color: claro.
- Pleocroísmo: no.
- Exfoliación: -
- Relieve: -
- Birrefringencia: negro.
- Extinción: siempre (se ve opaco).
- Maclas: -
- Zonación: -
- Recristalización: -

Análisis cristaloquímico: Difracción de rayos X.

- Sistema cristalino: cúbico.
- Estructura tipo: pirita.
- Grupo espacial: Pa3 (205).
- Celdilla unidad: $a=5.69440\text{\AA}$, $b=4.90300\text{\AA}$ y $c=5.69440\text{\AA}$, y los ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$

Microscopía electrónica de barrido (MEB).



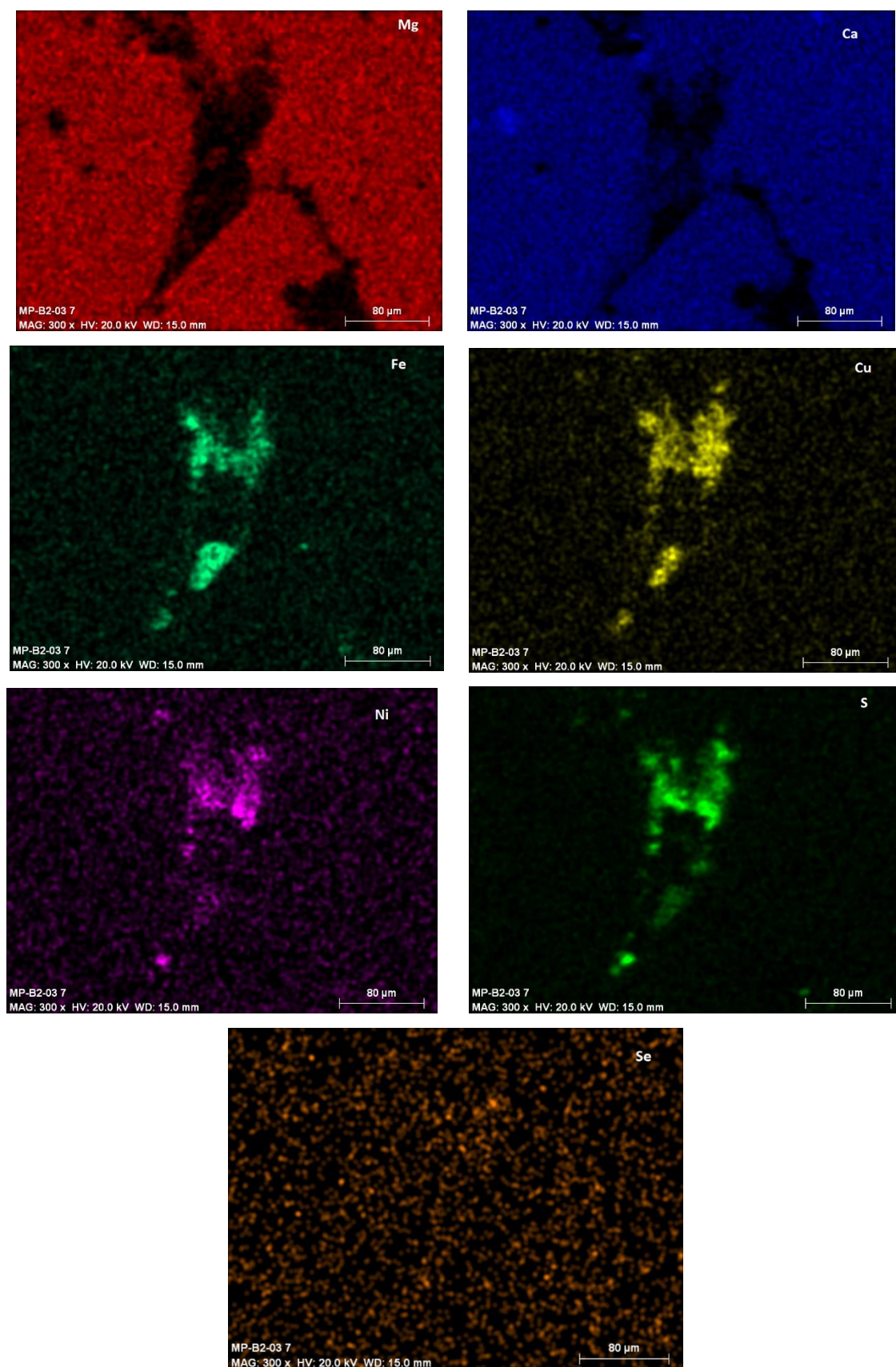


Figura 29. Villamaninita recogida en la boca de la galería principal, MP-B2-03, vista al MEB.

Las diferentes imágenes representan la distribución de los distintos elementos.

	MP-B2-03 1	MP-B2-03 2	MP-B2-03 6	MP-B2-03 7A	MP-B2-03 7B	MP-E-01 3	MP-E-05 4	MP-E-05 5
Fe	0.20	1.44	0.50	2.52	2.18	0.19	3.40	3.24
Co	0.65	1.70	0.63	-	0.31	0.36	1.79	2.94
Ni	1.41	4.72	2.02	0.22	1.17	1.08	3.46	6.53
Cu	1.00	7.13	2.74	2.85	3.67	7.35	2.27	1.99
S	7.25	8.83	11.67	1.51	4.49	0.13	12.58	22.13
Fórmula	$(\text{Cu}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.09}\text{Fe}_{0.03})\text{S}_2$	$(\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})\text{S}_2$	$(\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.04})\text{S}_2$	$(\text{Cu}_2\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_2)\text{S}_2$	$(\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{0.5})\text{S}_2$	$(\text{Cu}_{57}\text{Ni}_9\text{Co}_3\text{Fe}_{1.7})\text{S}_2$	$(\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.3})\text{S}_2$	$(\text{Cu}_{0.09}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.17})\text{S}_2$

Tabla 3. Cuadro-resumen de los datos en % atómico de las muestras de villamaninita analizadas en MEB, con su fórmula aproximada.

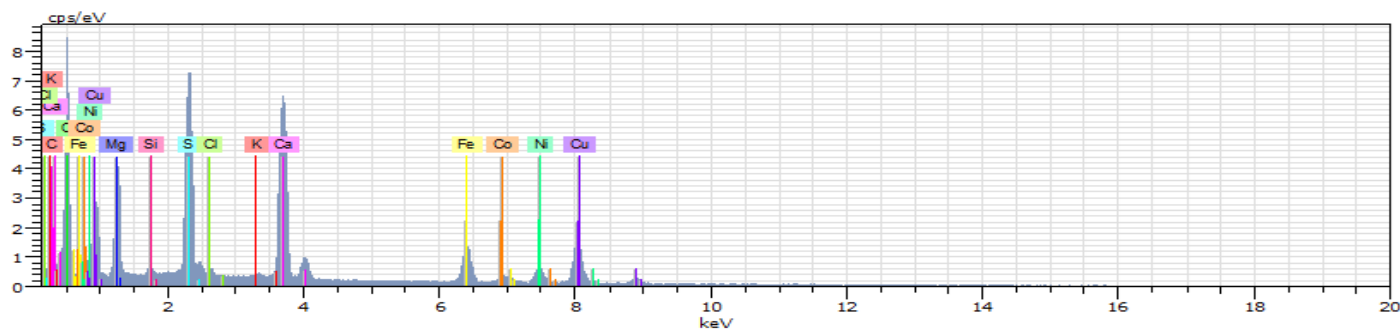


Figura 30. Gráfico composicional resultado del análisis por EDS en MEB de la muestra MP-E-01 3.

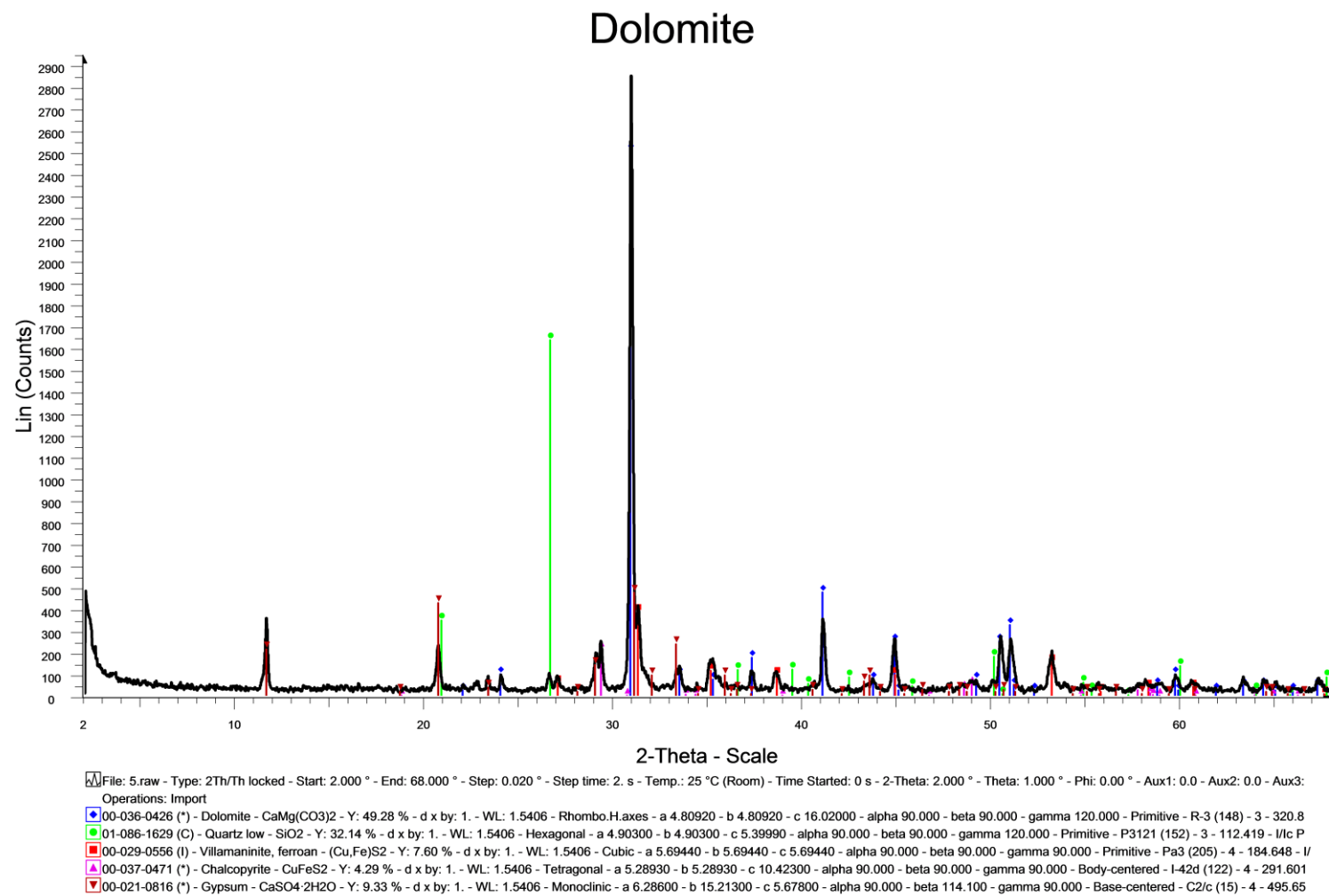


Figura 31. Representación de los datos extraídos del análisis DRX hecho a la muestra 5 (correspondiente a la MP-E-01).

También se han molido varias muestras de dolomías y villamaninita para hacerles un estudio de difracción de rayos X, que ha dado como resultado los siguientes datos, recogidos principalmente en la muestra 5 de DRX (ver fig. 31), que corresponde a MP-E-01, una muestra alterada de forma pulverulenta, de color verde en campo y blanca en corte fresco, con cristales visibles de villamaninita.

✓ **Dolomitas** $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$:

Las muestras de dolomías 1 y 2 no tienen nada de diferente. La celdilla unidad es la misma para todos los casos, con los mismos resultados. Lo único que cambia es que dos de las muestras estudiadas tienen trazas de calcita (una de las muestras de Dol. 1 y otra de Dol. 2, por lo que la cantidad de calcita no tiene relación con el tipo de dolomías descritas). El porcentaje de cuarzo presente en las muestras 1, 3 y 4 es muy similar (un 30% aproximadamente). En la muestra 2, la dolomía y el cuarzo están presentes al 50% cada una. Los datos de la celdilla unidad son: $a=4.80902\text{\AA}$, $b=4.80902\text{\AA}$, $c=16.02000\text{\AA}$, y los ángulos son $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. La red es romboédrica – hexagonal, primitiva, con grupo espacial R-3 (148).

✓ **Villamaninita** $(\text{Cu,Fe})\text{S}_2$:

Pertenece al grupo espacial Pa3 (205), con celdilla unidad $a=5.69440\text{\AA}$, $b=4.90300\text{\AA}$ y $c=5.69440\text{\AA}$, y los ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. La red es cúbica, primitiva.

✓ **Calcopirita** CuFeS_2 :

La red es tetragonal, centrada en el cuerpo, con grupo espacial I-42d (122), con celdilla unidad: $a=5.28930\text{\AA}$, $b=5.28930\text{\AA}$ y $c=10.42300\text{\AA}$, y los ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

✓ **Cuarzo** SiO_2 :

La red es hexagonal, primitiva, con grupo espacial P3121 (152). Los datos de la celdilla unidad son: $a=4.90300\text{\AA}$, $b=4.90300\text{\AA}$ y $c=5.3\text{\AA}$, y los ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$.

Es la fase mineral más común de la sílice asociada con la mineralización.

✓ **Yeso** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

La red es monoclinica, centrada en la base, con grupo espacial C2/c (15). Los datos de la celdilla unidad son: $a=6.28600\text{\AA}$, $b=15.21300\text{\AA}$ y $c=5.67800\text{\AA}$, y los ángulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=114.100^\circ$ y $\gamma=90^\circ$.

Mineral típico de “meteorización” de sulfuros en carbonatos, asociado a óxidos.

	MP-E-08 B 1	MP-E-08 B 2	MP-B2-03	MP-B-01	MP-E-01
Dolomita	31.59%	31.59%	92.14%	84.47%	49.28%
Calcita	4%	-	1.5%	-	-
Cuarzo	8.97%	32.59%	32.14%	32.14%	9.33%
Yeso	-	-	-	-	32.14%
Villamaninita	-	-	-	-	7.60%
Calcopirita	-	-	-	-	4.29%

Tabla 4. Composición de las muestras analizadas en difracción de rayos X.

Es de destacar la presencia de mercurio en diversas muestras de escombrera (MP-E-01, ver Anexo 1, figura 32), la mayoría en forma de seleniuro (tiemannita). Se encuentra en una muestra de dolomía encajante que contiene villamaninita y fukuchilita muy alterada en superficie (color verde claro, muy pulverulento). La muestra se encontraba situada en el lado izquierdo de un riachuelo que baja de las instalaciones superiores de la mina.

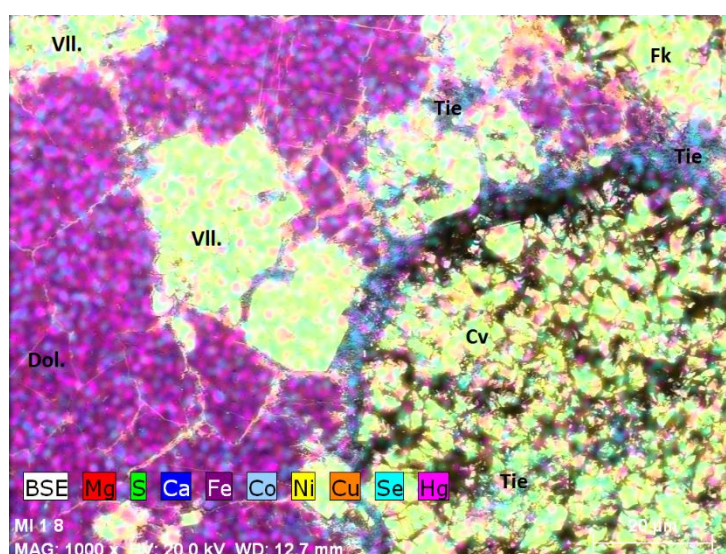


Figura 32. Interpretación del mapping de la muestra MP-E-01 8, donde se observa la Tiemannita.

Como se describe anteriormente, las estructuras son características de relleno de espacios abiertos y precipitación coloidal, desarrollados en disulfuros complejos.

6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

6.1. Datos cartográficos.

Con respecto a los datos cartográficos (litología, estructura, etc.), además de revisar la cartografía más actual, los hemos comparado con mapas cartográficos anteriores recogidos en la bibliografía (Marcos, 1968; Fernández, Moreiras y Paniagua, 1985) y obtenemos resultados muy significativos.

En el caso de Marcos (1968), la escala de trabajo es tan distinta que sólo coincide la estructura general (figuras 33). Se trata de una estructura E-O aproximadamente con buzamientos fuertes hacia el norte.

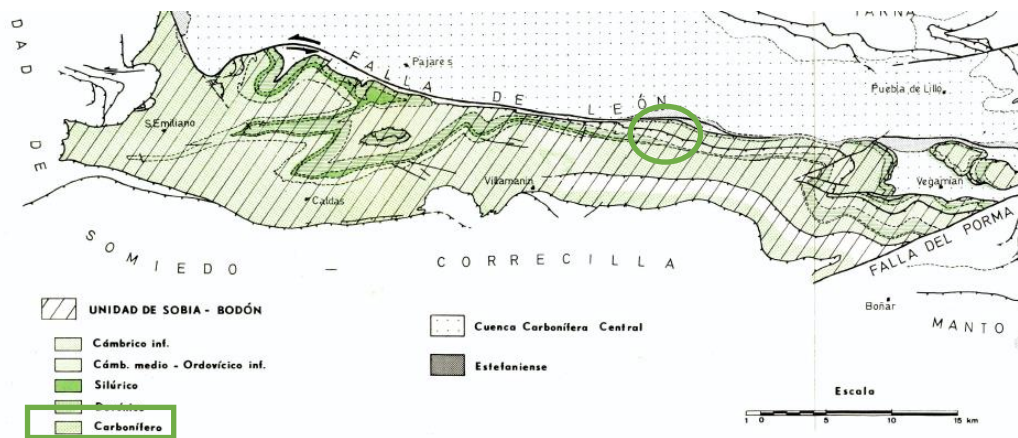


Imagen 33. Mapa modificado de Marcos (1968). El círculo verde marca la zona de trabajo, sobre Carbonífero principalmente.

Sin embargo, Fernández, Moreira y Paniagua (1985) ofrecen el mismo nivel de detalle de la zona trabajada y podemos comparar algo mejor los datos (figura 34). En primer lugar, observamos que los contactos de los materiales no responden exactamente a lo que se ha visto en campo, aunque es muy aproximado en el itinerario realizado y estudiado en el presente trabajo.

Las zonas circundantes tienen grandes diferencias con los datos representados por Alonso *et al.* (1991b), pero no entraremos a valorarlas por escapar del objeto de estudio. Además, observamos que estos autores no indican el afloramiento de rocas vulcano-clásticas en la formación Barrios. Aun así, en el mapa realizado en el trabajo de Fernández, Moreira y Paniagua (1985) se representan numerosos datos de dirección y buzamiento, lo que permite una mejor comparación con los datos recogidos en campo. Dicha comparación da como resultado una buena correlación de datos.

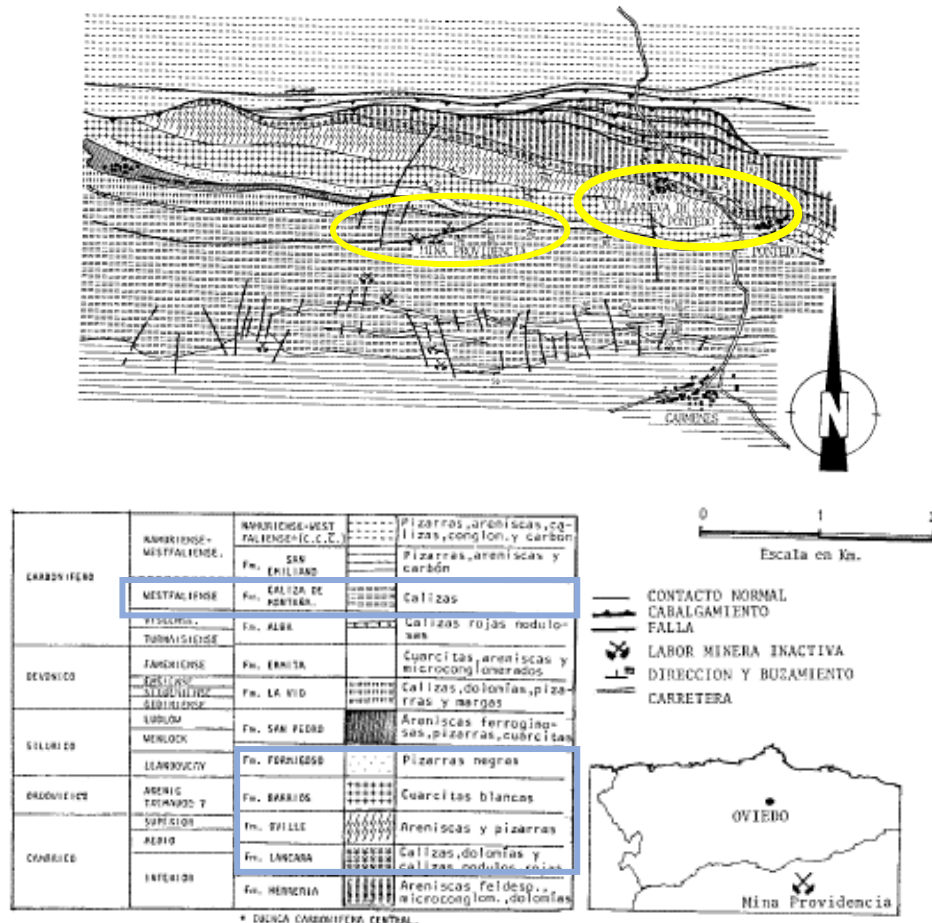


Imagen 34. Modificado de Fernández, Moreira y Paniagua (1985).

La comparación de estos mapas entre sí da como resultado final la inclusión de los datos de dirección y buzamiento presentes en los trabajos de Fernández, Moreira y Paniagua (1985) en la cartografía base de Alonso *et al.* (1991b) (figura 35).

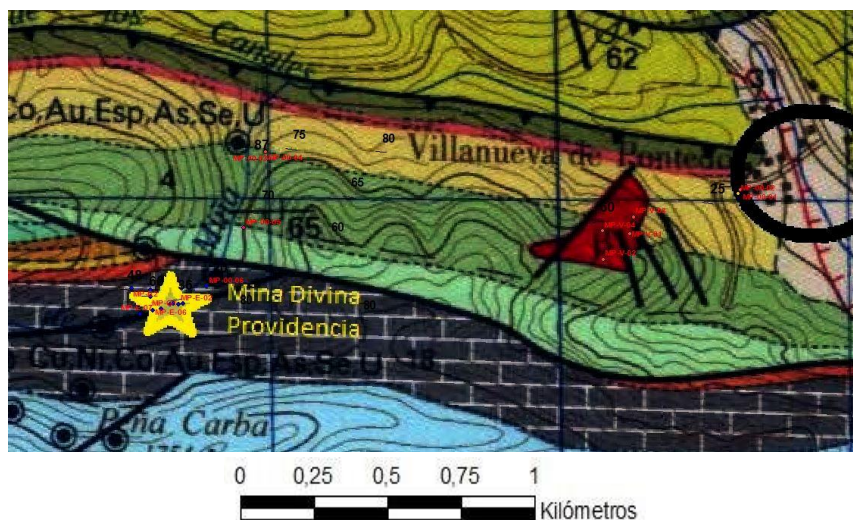


Imagen 35. Datos estructurales de campo y de Fernández, Moreira y Paniagua (1985) sobre la cartografía de Alonso *et al.* (1991b).

De la comparación de la cartografía se desprende que, al concordar ésta perfectamente con el mapa realizado por Alonso *et al.* (1991b), los materiales de la columna analizados en el apartado 5.1 concuerdan con la descripción de los autores Alonso *et al.* (1991a).

6.2. Dolomías encajantes.

Como se ha dicho en la sección 2, las dolomías encajantes han sido muy estudiadas, por lo que pasamos a detallar las características principales (ver tablas 5 – 8 y figuras 34 - 37), para después pasar a compararlas con los datos obtenidos en el presente trabajo.

DOLOMÍA	
Textura	No planar (con poco planar-s)
Forma de los cristales	Anhedral
Tamaño de los cristales	Grande (0.35mm de media) y variado (entre 0.02 y 1.80mm) (mesocristalino)

Tabla 5. Caracterización de las dolomías de Picos de Europa por Gómez Fernández *et al.* (1993).

	DOL. A	DOL. A'	DOL. B	DOL. B'
Textura	No planar	No planar	Espático	Espático
Forma de los cristales	Anhedral, romboédrica	Anhedral	Anhedral, romboédrica	Romboédrica, simétrica
Tamaño de los cristales	50-200micras mesocristalino	10 – 80 micras microcristalino	200-800 micras macrocristalino	1000-2000 micras macrocristalino
Extinción	Recta u ondulante	Recta	Ondulante	Ondulante

Tabla 6. Caracterización de las dolomías de la zona suroeste de la Cordillera Cantábrica, por Gasparrini (2003) y Gasparrini, Bechstädt y Boni (2006).

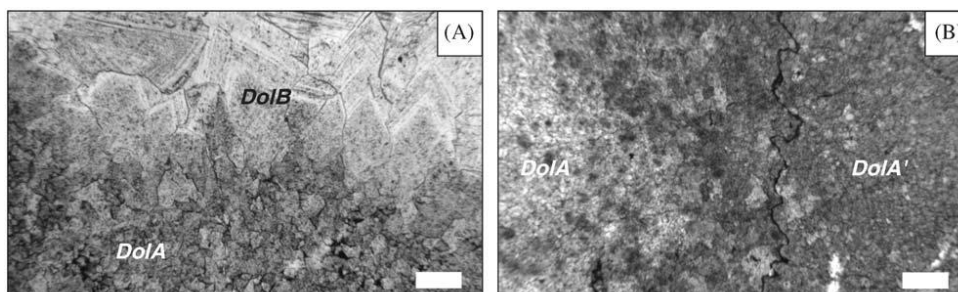


Figura 36. Microfotografías donde se observa la relación textural entre las fases minerales estudiadas. (A) Transición gradual de Dol.A a Dol.B (escala 0.4mm). (B) Dol.A' en un plano estilolítico, que pasa gradualmente a Dol.A (escala 0.4mm), nícoles paralelos. Fuente: Gasparrini, Bechstädt y Boni (2006).

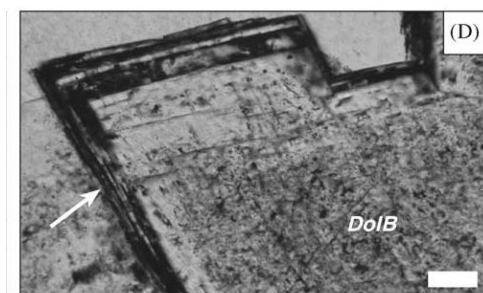


Figura 37. Dol.B' consistente en una zona de oxihidróxido de hierro con remanentes de dolomita en su interior (escala 0.2mm). Fuente: Gasparrini, Bechstädt y Boni (2006).

	DOL. 1	DOL. 2	DOL. 3	DOL. 4
Textura	No planar	Planar-s (mosaico)	No planar	No planar
Forma de los cristales	Subhedral	Subhedral	Anhedral	Anhedral
Tamaño de los cristales	0.1-0.3 micras (criptocristalino)	0.1 – 1 micras (criptocristalino)	<1 micra (criptocristalino)	micras – cm (meso – macro cristalino)

Tabla 7. Descripción de las dolomías por Herrero et al. (2011).

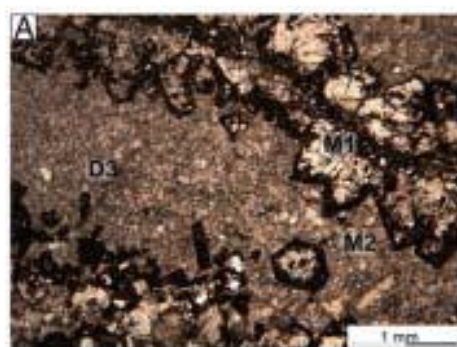


Figura 38. A) Avanzado reemplazamiento a través de fracturas y planos de estratificación. Nótese la diferencia de color: la magnesita (M) aparece negra y la dolomía (D) clara. Fuente: Herrero et al. (2011).

	DOL. 1	DOL. 2	DOL. 3	DOL. 4	DOL.5	DOL.6
Textura	No planar	No planar	No planar	Planar - s	Planar-s	Planar-s
Forma de los cristales	Subhedral	Subhedral	Euhedral a subhedral	Euhedral a subhedral	Euhedral a Subhedral	Euhedral a subhedral
Tamaño de los cristales	30-60 micras (microcristalino)	5-10 micras (microcristalino)	60-1200micras (macrocristalino)	400-800 micras (macrocristalino)	50-150 micras (mesocristalino)	200-1200 micras (macrocristalino)

Tabla 8. Descripción de las dolomías por Kleesment et al. (2013).

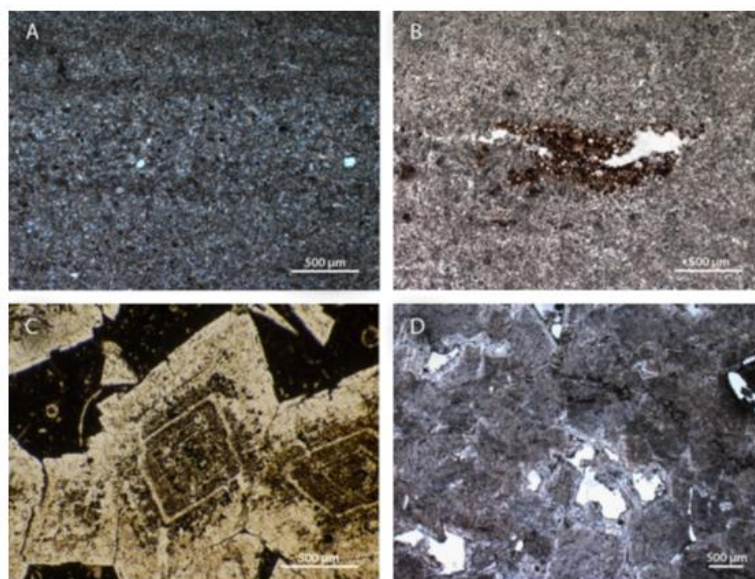


Figura 39. A) Tipo 1 de dolomita, fm. Snetnaya Gora. B) Tipo 2 de dolomita, Unidad superior Pskov. C) Tipo 3 de dolomita, Unidad superior Pskov. D) Tipo 4 de dolomita, Unidad superior Pskov. Fuente: Kleesment et al. (2013).

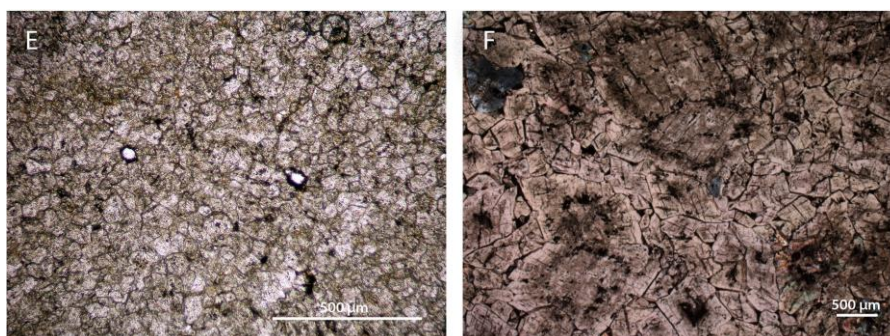


Figura 40. E) Tipo 5 de dolomita, Unidad bajo Pskov. F) Tipo 6 de dolomitas, Unidad bajo Pskov. Fuente: Kleesment et al. (2013).

Comparando estos datos con los descritos en el apartado 5 del presente trabajo, se obtiene una relación entre las dos poblaciones de dolomías descritas aquí y las descripciones hechas por los distintos autores (ver tabla 9).

TRABAJO PROPIO	GÓMEZ ET AL. (1993)	GASPARRINI (2003)	HERRERO ET AL. (2011)	KLEESMENT ET AL. (2013)
DOLOMÍA 1	Dolomía	Dol. B	Dol. 4	Dol. 3
DOLOMÍA 2	Dolomía	Dol. A y Dol. A'	Dol. 2	Dol. 5

Tabla 9. Correlación entre las dolomías descritas en la bibliografía y las descritas en el presente trabajo.

La morfología irregular de las dolomías sugiere el origen tardío de las mismas. De los dos tipos de dolomías descritos, el 1 se produjo por reemplazamiento de la caliza precursora y el 2, por precipitación en las cavidades y fracturas. Aunque el proceso de dolomitización fue muy efectivo, el análisis de DRX indica que hay fracciones residuales de calcita (tabla 4). La porosidad observada sugiere que el proceso de dolomitización y la disolución ocurrieron de forma contemporánea, lo que fue positivo para el desarrollo de la porosidad. Más tarde, precipitó en las cavidades el cemento dolomítico (dol.1). En el área, el control de la dolomitización está hecho, en primer lugar, por las lineaciones tectónicas y, posteriormente, por la laminación y planos de debilidad de la roca precursora. Esto es, la permeabilidad y la mineralogía primaria son factores de control de la dolomitización (como bien indica Gasparrini, 2003). La presencia de cavidades abiertas y la falta de maclas bien definidas en los cristales de dolomita sugieren que la dolomitización tuvo lugar después del cabalgamiento del manto de Bodón (Carbonífero superior).

Gregg y Sibley (1984) explican que la temperatura de crecimiento de un cristal es un control importante de la textura de la dolomía. Las bajas temperaturas tienen como resultado cristales con superficie lisa, es decir, mosaicos de cristales planar-e o planar-s. Las dolomías no planares, por su parte, se forman a temperaturas mayores de 50°C (Gasparrini, 2003). En las láminas analizadas en este trabajo predominan las formas no planares, de manera que podemos afirmar que la dolomitización se produjo con temperaturas a partir de 50°C. Estas temperaturas se alcanzan a pocos kilómetros de profundidad, donde las rocas suelen tener una alta porosidad. En la zona cantábrica ocurrió un episodio termal entre el Estefaniense (Carbonífero superior) y el Pérmico inferior, con magmatismo, vulcanismo y una gran extensión, que coincide con la temporalización inferida del proceso de dolomitización. Además, se produjo por la circulación de un fluido hidrotermal través de las rocas del subsuelo.

En el Pérmico inferior se filtró agua marina por las fracturas. Este tipo de fluidos fueron formados en condiciones climáticas semiáridas y en un entorno de aguas poco profundas, caracterizadas por distribución restringida y una alta tasa de evaporación (Gasparrini, 2003; figuras 41-42). El agua descendió por la densidad y se almacenó en sedimentos enterrados. En el Pérmico se reactivaron las zonas de falla, lo que facilitó la circulación de fluidos en la zona de estudio.

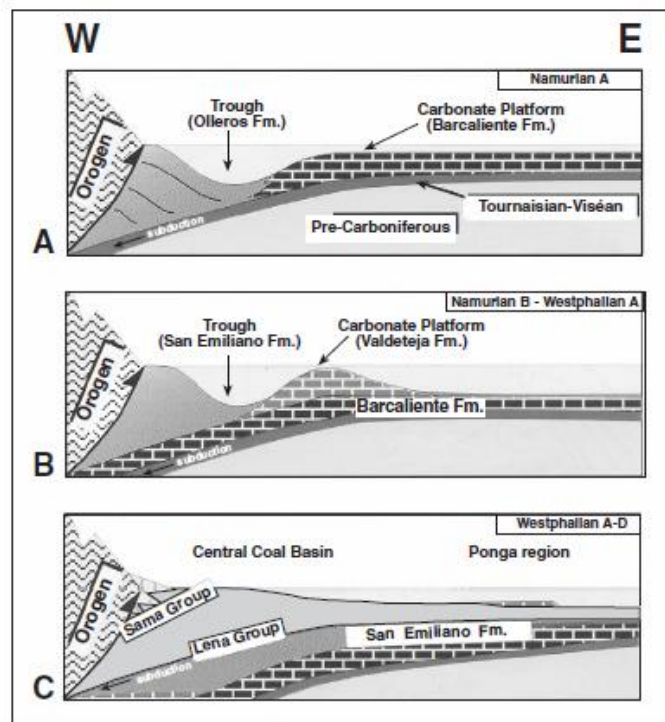


Figura 41. Evolución tecto-sedimentaria durante el Carbonífero. A) Durante el Namuriense A. B) Durante el Namuriense B - Westfaliense A. C) Durante el Westfaniense A-D (Gasparrini, 2003).

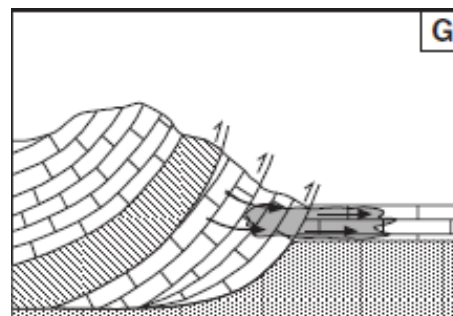


Figura 42. Modelo de dolomitización de contracción tectónica (Gasparrini, 2003).

6.3. Paragénesis mineral.

La paragénesis mineral analizada en las muestras recogidas en el presente trabajo coincide, a grandes rasgos, con la descrita por Fernández, Moreira y Paniagua (1985). Estos autores describen 35 minerales, mientras que en el presente trabajo son 22 los citados. Las principales diferencias son la presencia de arseniuros y seleniuros descritos en mayor medida en el presente trabajo, así como minerales con elementos traza (rutilo, TiO , barita, BaSO_4 , cinabrio, HgS ...), y que Fernández, Moreira y Paniagua (1985) no están recogidos. En el caso contrario, estos autores reflejan más minerales tipo sulfuros

como cubanita (CuFe_2S_3), pirrotina ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$), pentlandita ($\text{Ni,Fe}_9\text{S}_8$) ... Esto puede ser debido al tipo de muestreo y las zonas de muestreo escogidas en cada estudio, puesto que la mayoría de los datos coinciden.

6.4. Mercurio.

La presencia de mercurio en las muestras cogidas de la mina puede interpretarse en relación con las escamas cabalgantes y los yacimientos epitermales en rocas calizas de la zona cantábrica. En efecto, Alonso (1979) estudió la zona de Riaño – Valdeburón donde el mercurio se encuentra en forma de sulfuro (cinabrio) impregnando las calizas y relacionado con cuarzo, estibina y fluorita. Además, es de conocimiento popular en León que existen unas minas en el puerto de Tarna (Riaño) y el puerto del Pando (Prioro), que fueron explotados y se obtuvo cinabrio durante los años 60 y 70, en un yacimiento epitermal asociado a una falla en las calizas. Así mismo, el cinabrio es posterior a la piritita. Luque *et al.* (1989) explican el uso del mercurio como indicador de yacimientos auríferos, tal y como indican en los yacimientos tipo Carlin (Au-As-Sb-Hg).

Todos estos datos bibliográficos coinciden con las muestras cogidas: el mercurio se encuentra en la fase de alteración y oxidación de los disulfuros (coincidiendo con piritita, calcopiritita, villamaninita, fukuchilita), tiene asociada ganga de dolomía, cuarzo y baritina, y la mina está situada en un contexto regional activo tectónicamente, de mantos cabalgantes. El mercurio lo encontramos asociado a los sulfoseleniuros, formando la tiemannita, lo que coincide con la presencia de rejalgá y oropimente, asociado con cinabrio en la cuenca de Mieres-Lena (Asturias).

6.5. Villamaninita.

En relación con el mineral característico de esta mina, villamaninita, en la bibliografía tenemos los siguientes datos:

Ypma, Evers y Woensdregt (1968): $a=5.65\text{-}5.67\text{\AA}$ para villamaninita nodular y $a=5.69\text{-}5.705\text{\AA}$ para villamaninita idiomórfica.

La Iglesia, Caballero y Menéndez del Valle (1974): $a=5.6911\text{\AA}$

Bayliss (1977): $a=5.6944\text{\AA}$, grupo espacial $\text{Pa}3$, estructura tipo piritita. Composición $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.03}\text{S}_2$.

Bayliss (1989): $a=5.678\text{\AA}$, que confirma el ratio químico $\text{Cu}:\text{Fe} = 2:1$, grupo espacial Pa3, subtipo pirita.

Según los datos obtenidos (apartado 5.2) y lo relacionado en la bibliografía, está correctamente puesto el nombre de villamaninita al mineral analizado en las muestras MP-E-01 y similares. Se observa una correlación exacta entre los datos de la celdilla unidad obtenidos por Bayliss (1977) y los obtenidos en la muestra MP-E-01 del presente trabajo, lo que lo confirma al 100%. Se han representado en un diagrama triangular Cu-Fe-Ni los datos de composición de las muestras en MEB-EDAX y se han incluido, entre paréntesis, los datos de la relación atómica $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Ni}}$ (figura 43). Debemos tener en cuenta que los valores de la tabla 3 tienen un sentido relativo, debido al espesor de villamaninita analizada y el efecto matriz de la roca encajante, que distorsionan los resultados analíticos.

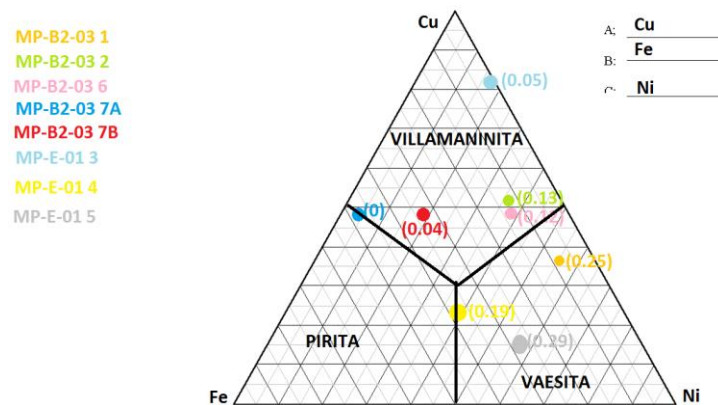


Figura 43. Representación de los datos MEB-EDAX y la distribución según Bayliss (1977) de los disulfuros tipo pirita.

6.6. Modelo de yacimiento.

En la zona de estudio, los disulfuros más simples (pirita, vaesita) muestran estructuras de reemplazamiento asociadas a calcopirita, sulfoarseniuros y seleniuros (como también indican Fernández, Moreira y Paniagua, 1985). Éstas, a su vez, son reemplazadas por sulfuros de cobre y hierro y, por último, por carbonatos y óxidos.

Con las muestras analizadas, se puede establecer, *a grosso modo*, el siguiente orden de los acontecimientos:

1. Precipitación de caliza.
2. Reemplazamiento de caliza por dolomía. Dolomitización.
3. Crecimiento de los sulfuros.
4. Oxidación de los sulfuros.


5. Silicificación.

Se analiza más detenidamente las etapas de la formación de la mina tomándose como base la división realizada en la tabla II de Fernández, Moreira y Paniagua (1985). Para comprobar si los resultados de este estudio siguen la misma línea, realizamos una tabla muy similar, con la paragénesis mineral encontrada en el presente trabajo (tabla 10), dividido en las etapas que estos autores proponen.

	ETAPA HIPOGÉNICA			ETAPA SUPERGÉNICA
	Deposición primaria	Primer reemplazamiento	Segundo reemplazamiento	Alteración supergénica
Villamaninita				
Fukuchilita				
Vaesita				
Pirita				
Carmenesita				
CuFe ₂ S ₆				
Marcasita				
Cobaltita				
Calcopirita				
Covellina				
Calcosina				
Calcita – Dolomita				
Azurita				
Malaquita				
Cuarzo				
Cinabrio				
Rutilo				
Linneíta				
Niquelina				
Barita				
Rejalgar				
Clausthalita				
Tiemannita				
Uraninita				

Tabla 10. Paragénesis de la Mina Divina Providencia. El color azul indica que la presencia es menor, el color naranja amarillento indica una presencia fuerte del mineral, el color blanco indica que no hay presencia del mineral.

En la tabla se distinguen dos etapas y cuatro episodios con características distintas (Fernández, Moreira y Paniagua, 1985), según la mineralogía presente:

 Episodio de deposición primaria. Está caracterizado por la presencia de disulfuros complejos, donde las estructuras de relleno de espacios abiertos son

predominantes. Se asocia a una baja presión de confinamiento y una elevada presión de fluidos que da lugar a las reacciones sulfuro – carbonato.

✚ Primer episodio de reemplazamiento. Está caracterizado por la presencia de disulfuros simples y la presencia de arsénico y selenio, por evolución del yacimiento. La presencia de fukuchilita sitúa la temperatura en torno a 200°C, lo que nos indica que los fluidos reemplazantes provienen de la base del manto. La calcopirita que indica la presencia de unos fluidos enriquecidos en hierro y cobre.

✚ Segundo episodio de reemplazamiento. Está caracterizado por la presencia de sulfuros de cobre y hierro (calcosina, covellina...) que indican condiciones de temperatura cada vez más bajas.

✚ Episodio de alteración supergénica. La marcasita indica una acidización del medio, que provoca la aparición de óxidos y carbonatos de cobre, cobalto, hierro y níquel, por alteración. En este episodio también aparecen minerales tardíos como la uraninita o la baritina.

En la tabla 10, se observan los minerales encontrados en el presente trabajo, que coinciden en muchos casos con los estudiados por Fernández, Moreira y Paniagua (1985), y por eso se puede seguir la tabla correctamente. Ello ofrece una visión clara y un apoyo a la teoría de distribución en cuatro estadios propuesta en por estos autores.

Como se ve, la serie de acontecimientos establecida por las muestras de éste trabajo no coinciden plenamente (tabla 11) con los episodios de Fernández, Moreira y Paniagua (1968). Estos autores únicamente establecen los episodios para la mineralogía principal, sin tener en cuenta el proceso de dolomitización ni el de silicificación posterior a toda la mineralización que sí se observa en los análisis realizados.

Martínez Cantó (2015)	Fernández, Moreira y Paniagua (1985)
Precipitación de caliza	-
Dolomitización	-
Sulfuros complejos	Episodio deposición primaria
Sulfuros simples	Episodios reemplazamiento
Óxidos	Episodio alteración supergénica
Silicificación	-

Tabla 11. Relación entre los episodios descritos en los análisis del presente trabajo (Martínez Cantó, 2015) y los de Fernández, Moreira y Paniagua (1985).

A continuación explicaré el modelo descriptivo del yacimiento de la mina Divina Providencia, modificando la guía que siguen Ariosa y Díaz (2001). Para la realización de la misma, nos hemos apoyado en los trabajos citados en la bibliografía, corroborándolo con los datos obtenidos en esta investigación.

**MODELO DESCRIPTIVO MINA “DIVINA PROVIDENCIA”:
SULFUROS COMPLEJOS EPITERMALES DE Cu-Ni-Co-Se-Au
EN ROCAS CARBONATADAS**

Sinónimo aproximado: No se conocen.

Descripción: Presenta similitudes con los yacimientos de Au en rocas carbonatadas del W de Estados Unidos, de tipo Carlin (Paniagua *et al.*, 1996); aunque presenta anomalías, por lo que se considera un modelo mixto Carlin – Cobalt (Alonso *et al.*, 1991a). Es un yacimiento hidrotermal, concretamente epitermal, de baja temperatura (200°C, por Fukuchilita) sometido al control litológico de la fm. Barcaliente y un control estructural relacionado con la falla de León.

Referencias generales: Alonso *et al.* (1991a); Fernández, Moreira y Paniagua (1985).

CONTEXTO GEOLÓGICO.

Tipo de roca: La roca encajante es una dolomía gris.

Textura: masivo.

Rango de edad: Namuriense, Carbonífero medio (tabla 12).

Periodo <i>Sistema</i>	Época <i>Serie</i> (Noroeste de Europa)	Edad <i>Piso</i> (Noroeste de Europa)	Duración, en millones de años	Época <i>Serie</i> (ICS)	Edad <i>Piso</i> (ICS)	Duración, en millones de años
Carbonífero	Silesiense	Estefaniense	299-306,5	Pensilvaniense	Gzheliense	299-303,9
					Kasimoviense	303,9-306,5
		Westraliense	306,5-315		Moscoviense	306,5-311,7
					Bashkiriense	311,7-318,1
	Dinantense	Namuriense	315-326,4	Misipiense	Serpukhoviense	318,1-326,4
		Viseense	326,4-345,3		Viseense	326,4-345,3
		Tournaisiense	345,3-359,2		Tournaisiense	345,3-359,2
Devónico						
						anterior

Tabla 12. Equivalencias entre las divisiones europeas y americanas del Carbonífero.

Ambiente de depósito: El mar paleozoico existente en la zona (surco cántabro – ibérico) es somero y de aguas calientes, donde se depositan las calizas de la fm. Barcaliente.

Ambiente tectónico: La zona contiene dos sistemas de pliegues (E-W y NNE-SSW) entre los que se sitúa, temporalmente, la falla de León (Fernández, Moreira y Paniagua, 1985), que crea unas fracturas distensivas de alto ángulo (Alonso *et al.*, 1991a). El yacimiento se generó por el ascenso de fluidos hidrotermales salinos desde el manto (Gasparrini, Bechsädt y Boni, 2006).

Tipo de depósitos asociados: Tiene asociados, como se puede ver en Alonso *et al.* (1991b), yacimientos epitermales de Cu-Ni-Co-U-(Au), epitermales de Pb-Zn-(Cu), epitermales de Hg-As y epitermales de Fe-(Mn), todos ellos emplazados en rocas carbonatadas.

DESCRIPCIÓN DEL DEPÓSITO.

Mineralogía: Disulfuros tipo pirita que son fases intermedias del sistema $\text{FeS}_2 - \text{CoS}_2 - \text{NiS}_2 - \text{CuS}_2$ (pirita, vaesita, villamaninita, carmenesita). En el estadio tardío se observa una segunda generación de calcopirita y pirita asociada a marcasita. Se observa también una fuerte alteración supergénica por covellina, óxidos y carbonatos.

Textura/estructura: Relleno de una chimenea generada por brechificación hidrotermal (Alonso *et al.*, 1991a).

Alteración: El encajante se encuentra dolomitizado y silicificado en el entorno más próximo de la mineralización (Alonso *et al.*, 1991a).

Controles de la mena: Sirven como controles de la mineralización la condición carbonatada del encajante y las fracturas de alto ángulo (Alonso *et al.*, 1991a).

Rasgos geoquímicos característicos: Cu 5%, Ni 3%, Co 2%, Cu/Ni=1.5, Ni/Co= 2-3. Anomalías presentes de As, Hg, Se y Au (entre 0.5 y 5ppm). Au/Ag = 1. Pt y Pb entre 30 y 300 ppb. Pd ocasional > 1 ppb. U localmente hasta 3000ppm. (Alonso *et al.*, 1991a)

Condiciones fisicoquímicas de formación: Fluido hidrotermal de baja temperatura (120 – 150°C) y presión (<500 bares), en condiciones de fugacidad de S_2 muy alta y fugacidad de O_2 sobre equilibrio pirita – magnetita a pH=8.

7. CONCLUSIONES.

Del presente trabajo se desprenden las siguientes conclusiones:

1) La mina Divina Providencia está enclavada en la unidad Sobia – Bodón, en el manto de Bodón, concretamente en la formación Barcaliente (calizas mudstone dolomitizadas, de color marrón amarillento en campo y naranja muy pálido en corte fresco, bien seleccionado) del Namuriense (Carbonífero medio) en las cercanías de la falla de León. Todo el conjunto tiene una dirección E-O y un buzamiento de 50° aproximadamente. En la formación se distinguen dos sistemas de fracturas, separadas 60°.

2) La bibliografía es muy abundante, aunque no toda es referida a la mina en cuestión. Prácticamente todos los trabajos siguen una misma hipótesis, aportando más datos que ayudan a corroborar y profundizar.

3) El mapa realizado por Alonso *et al.* (1991b) concuerda con los datos tomados en campo. Así mismo, se han incluido en él los datos estructurales tomados durante la realización del presente trabajo y los de Fernández, Moreira y Paniagua (1985).

4) La roca encajante, fm. Barcaliente, son unas dolomías de dos tipos:

- a) No planar, euhedral a anhedral, mesocristalina.
- b) Planar-s, euhedral a subhedral, microcristalina.

Ambas con reemplazamiento total de las estructuras anteriores, porosidad baja de tipo intercristalina e intracristalina, y extinción ondulante característica. La morfología irregular, la presencia de cavidades abiertas y la falta de maclas bien definidas sugieren que la dolomitización tuvo lugar después del cabalgamiento del manto de Bodón (Carbonífero superior). Las dolomías no planares (b) se han formado con temperaturas mayores a 50°C, mientras que las planar-s se han formado con bajas temperaturas, todo producido por circulación de fluido hidrotermal.

Las dolomías tienen una celdilla unidad $a=4.80902\text{\AA}$, la red es romboédrica – hexagonal y el grupo espacial R-3.

5) La mineralogía presente está formada por sulfuros complejos (villamaninita) y simples (pirita, calcopirita, fukuchilita, covellina...), así como por sulfoarseniuros (niquelina, rejalgar, cobaltita) y seleniuros (clausthalita, tiemannita). Todos ellos son opacos al microscopio de luz transmitida, por lo que se han utilizado las técnicas de MEB y DRX. La mineralización sigue una estructura N90°E/ 54°N, a favor de la estratificación, ocupando los espacios vacíos.

6) Se ha detectado la presencia de mercurio en forma de seleniuro de mercurio (tiemannita) en muestras de la escombrera muy alteradas superficialmente, asociado a la oxidación de los sulfuros. Se encuentra disperso a lo largo de toda la muestra, sin zonación preferencial.

7) La villamaninita (Cu,Ni,Co,Fe)S₂ está presente en muestras de la escombrera y en muestras de la boca de la galería superior. La celdilla unidad es $a=5.6944\text{\AA}$, con red cúbica, grupo espacial Pa3 y estructura tipo pirita. Estos datos son exactos a los que obtuvo Bayliss en 1977, lo que confirma al 100% que el mineral encontrado es villamaninita.

8) Se trata de un yacimiento de un tipo semejante a los hidrotermales de oro en rocas carbonatadas, y asimilable a los yacimientos tipo Carlin-Cobalt, en el que se distinguen dos etapas mineralogénicas y cuatro episodios diferenciados:

ETAPA HIPOGÉNICA	Deposición primaria	Presencia de disulfuros complejos, baja presión de confinamiento y elevada presión de fluidos.
	Primer reemplazamiento	Presencia de disulfuros simples y arsénico y selenio. La fukuchilita indica temperaturas de 200°C (fluidos reemplazantes provenientes del manto).
	Segundo reemplazamiento	Presencia de sulfuros de cobre y hierro y temperaturas cada vez más bajas.
ETAPA SUPERGÉNICA	Alteración supergénica	Acidificación del medio, con aparición de óxidos y carbonatos por alteración. Aparecen uraninita, baritina y sílice secundaria.

Además, en este trabajo fin de grado se proponen unos episodios anteriores y posteriores a la mineralización, que son: precipitación de la calcita y dolomitización (previos), y silicificación (posterior).

CONCLUSIONS.

To conclusion, the main ideas of the work are:

1) Divine Providence mine are situated in Sobia – Bodón unit, in the Bodón mantle, in the fm. Barcaliente (mudstone limestone – dolostone, yellowish brown in field and pale orange in fresh cut, well selected), of Namurian (middle Carboniferous) in the vicinity of the failure of Leon. The entire set has an E-W direction and 50 degrees approximately of dip. There are two fracture systems distinguished, separated 60° each other.

2) The bibliography is very abundant, although not all is referred to the mine in question. Virtually all the works follow a same assumptions, providing additional information that help to confirm and deepen.

3) The map made by Alonso *et al.* (1991b) agrees with the data taken in field. Likewise, the structural data taken during the implementation of the present work and Fernandez, Moreira and Paniagua (1985) have been included in it.

4) The host rock, fm. Barcaliente, are a few Dolomites of two types:

a) Non-planar, euhedral to anhedral, mesocrystalline.

b) Planar-s, euhedral to subhedral, microcrystalline.

Both with total replacement of the earlier structures, low of intercrystalline type and intracrystalline porosity, and characteristic undulating extinction. The irregular morphology, the presence of open cavities and the lack of well-defined twins suggest that the dolomitisation took place after the thrust of the command of Bodon (upper Carboniferous). Dolomites no Planar (b) have been formed with temperatures higher than 50 ° C, while the planar-s have been formed at low temperatures, all produced by circulation of hydrothermal fluid.

The Dolomites have a unit cell to $a = 4.80902$, the network is rhombohedral - hexagonal and the spatial R-3 group.

5) Present mineralogy is composed of complex sulfides (villamaninite) and simple (pyrite, chalcopyrite, fukuchilite, covellite...), as well as by sulfoarseniures (niccolite, rejalgar, cobaltite) and released (clausthalite, tiemannite). All of them are opaque to the

transmitted light microscope, therefore SEM and XRD techniques have been used. The mineralization is a structure N90 ° E / 54 ° N, in favor of the stratification, occupying the empty spaces.

6) The presence of mercury has been detected in the form of selenide mercury (tiemannite) in samples of the slag heap altered very superficially, associated with the oxidation of sulphides. It is dispersed throughout the entire sample, without preferential zoning.

7) Villamaninite (Cu,Ni,Co,Fe)S₂ is present in samples of the slag heap and samples from the mouth of the upper gallery. The unit cell is $a = 5.6944 \text{ \AA}$, with network cubic, space group Pa3 and structure type pyrite. These data are accurate who won Bayliss in 1977, what confirm 100% that found mineral is villamaninite

8) It is a field of a type similar to the hydrothermal gold in rocks carbonated, and assimilated to the fields type Carlin-Cobalt, which distinguishes two stages mineralogeneticas and four distinct episodes of:

HYPOGENIC STAGE	Primary deposition	Presence of disulfide complex, low confining pressure and high pressure fluids.
	First replacement	Presence of simple disulfides and arsenic and selenium. The fukuchilite indicates temperatures of 200 ° C (from replacements mantle fluids).
	Second replacement	Presence of sulfides of copper and iron and ever lower temperatures.
SUPERGENE STAGE	Alteration supergene	Acidification of the medium, with appearance of oxides and carbonates for alteration. Uraninite, barite, and secondary silica appear.

In addition, in this study final proposed a few episodes before and after mineralization, which are: precipitation of calcite and dolomiting (previous) and silicified (later).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Al-Awadi, M.; Clark, W.J.; Moore, W.R.; Herron, M.; Zhang, T.; Zhao, W.; Hurley, N.; Kho, D.; Montaron, B. y Sadooni, F. (2009): La dolomía, aspectos de un mineral desconcertante. *Oiffield Review*, 21, nº 3, 32 – 47.

Alonso, A.M.; Martín, A. y Martín, R. (2010): Petrología sedimentaria. Notas de teoría. 9. Rocas Carbonáticas: Diagénesis. *Reduca (Geología). Serie Petrología Sedimentaria*. 2 (3): 102-112.

Alonso, E. (coord.); Fernández, E.; Rodríguez, L.R. y Matías, R. (2004): Guía geológica visual de León. Celarayn Ed.

Alonso, J.L., Rodríguez, L.R., Barba, P., Fernández, L.P., Marquínez, J., Menéndez, R.A., Jiménez, M., Suárez, A., Gallastegui, G., Paniagua, A., Eredia, N., Villegas, F., Martínez, J.A., Torres, M. y Galán, L. (1991a): Memoria del Mapa Geológico de España, E. 1:50.000, núm. 103 (La Pola de Gordón). *Segunda serie (MAGNA)*. Madrid: ITGE.

Alonso, J.L., Suárez, A., Rodríguez, L.R., Farias, P. y Villegas, F.J. (1991b): Mapa Geológico de España, E. 1:50.000, núm. 103 (La Pola de Gordón). *Segunda Serie (MAGNA)*. Madrid: ITGE.

Ariosa Iznaga, J.D. y Díaz Martínez, R. (2001): Modelos de yacimientos minerales: tipologías y aplicaciones. *Revista Minería y Geología*, vol. 8, 2, 3-14.

Bayliss, P. (1977): X-ray poder data for villamaninite. *Mineralogical Magazine*, 41, 545.

Bayliss, P. (1989): Crystal chemistry and crystallography of some minerals within the pyrite group. *American Mineralogist*, 74, 1168-1176.

Castro Dorado, A. (2015): Petrografía de Rocas Ígneas y Metamórficas. Ediciones Paraninfo. Madrid. 260 páginas.

De Blas, M.A. y Suárez, M. (2009): Utillaje faunístico inédito de las labores prehistóricas de la Profunda (León) y su datación C14 (AMS). *Zephyrus*, LXIV, 5-18.

Fernández, C.J., Moreiras, D. y Paniagua, A. (1985): Mineralogía y paragénesis mineral de la mina Providencia (Cármenes, León). *Trabajos de Geología*, 15, 239-247. ISSN 0474-9588.

Gago Revuelta, J. (2013): Diagénesis de las formaciones Mesozoicas de la zona Nord Pirenaica. TFC – UPC. Barcelona.

Gasparrini, M. (2003): Large-scale hydrothermal dolomitisation in the southwestern Cantabrian Zone (NW Spain): causes and controls of the process and origin of the dolomitising fluids. *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.

Gasparrini, M.; Bechstädt, T. y Boni, M. (2006): Massive hydrothermal dolomites in the southwestern Cantabrian Zone (Spain) and their relation to the Late Variscan evolution. *Marine and Petroleum Geology*, 23: 543-568.

Gómez Fernández, F.; Escayo Morán, M.A.; Alonso López, J.A. y Seebold Imbert, I. (1993): Caracterización y origen de las dolomías del sector sudeste de Picos de Europa (Norte de España). *Estudios Geológicos*, 49: 343-350.

Hallsworth, C.R. and O'B Knox, R.W. (1999): BGS Rock Classification Scheme. Vol. 3. Classification of sediments and sedimentary rocks. Nottingham, UK.

Herrero, M. J., Martín-Pérez, A., Alonso-Zarza, A. M., Gil-Peña, I., Meléndez, A., & Martín-García, R. (2011): Petrography and geochemistry of the magnesites and dolostones of the Ediacaran Ibor Group (635 to 542Ma), Western Spain: Evidences of their hydrothermal origin. *Sedimentary Geology*, 240(3), 71-84.

Hey, M.H. (1962): A new analysis of villamaninite. *Mineralogical Magazine*, 33, 169-170.

Kleesment, A.; Urtson, K.; Kiipli, T.; Martma, T.; Poldvere, A.; Kallaste, T.; Shogenova, A. y Shogenov, K. (2013): Temporal evolution, petrography and composition of dolostones in the Upper Devonian Plavinas Regional Stage, southern Estonia and northern Latvia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 62, 3, 139-159.

La Iglesia, A.; Caballero, M.A. y Menéndez del Valle, F. (1974): Estudio mineralógico de la villamaninita (Cu,Ni,Co,Fe)(Se,S)₂. *Boletín Geológico y Minero*, 85, 436-441.

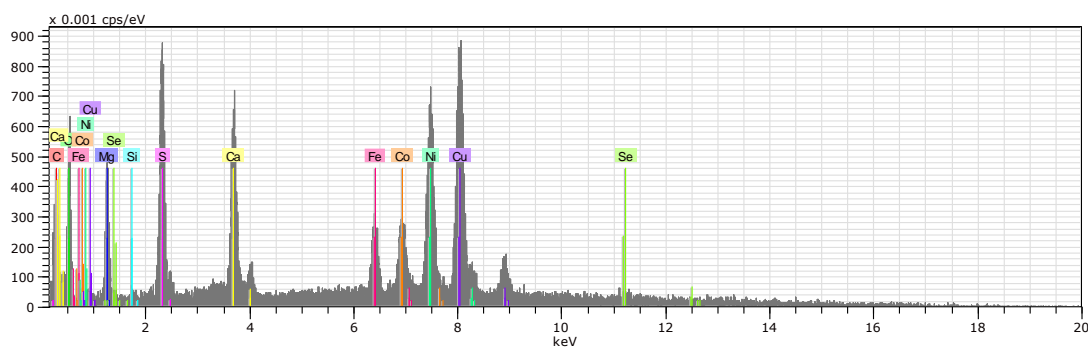
Luque, C.; García Iglesias, J. y García Coque, P. (1989): Características geoquímicas de los cinabrios de la Cordillera Cantábrica (NW de España): Utilidad en prospección. *Trabajos de Geología*, 18, 3-11.

Marcos, A. (1968): La tectónica de la unidad de la Sobia – Bodón. *Trabajos de Geología*, 2, 59-87.

Marcos, C., Paniagua, A., Moreiras, D.B., García-Granda, S. and Díaz, M.R. (1996): Villamaninite, a case of noncubic pyrite-type structure. *Acta Crystallographica, section B*. 899 - 904. ISSN 0108-7681.

- Matías, R., Neira, A. y Alonso, E. (2000): Explotación prehistórica del yacimiento de cobre de la mina “La Profunda” (Cármenes, León – España). *I Simposio sobre la Minería y la Metalurgia Antigua en el SW Europeo*, 2.1, 117- 130.
- Oyarzun, R. y López, J.A. (1987): Mineralizaciones epitermales de metales preciosos: filones y diseminaciones. *Ciencia y Técnica*, 33-36.
- Paniagua, A., Rodríguez-Pevida, L.S., Garzón, L., Pérez, J.M. y Quintana, A. (1987): Presencia de una paragénesis Cu-Ni-Co-U-As-S en la zona cantábrica: la Mina Profunda (Cármenes – León). *Geogaceta*, 2, 22-24.
- Paniagua, A.; Rodríguez Pevida, L.S.; Loredó, J.; Fontboté, L. y Fenoll Hach-Alí, P. (1996): Un yacimiento de Au en carbonatos del Orógeno Hercínico: el área de Salamón (N León). *Geogaceta*, 20, 1605-1608.
- Parga Pondal, I.; Vegas, R. y Marcos, A. (1982): Mapa Xeolóxico do Macizo Hespérico, Escala 1: 500.000. Laboratorio Xeoloxico de Laxe (Publicacións da Área de Xeoloxía e Minería do Seminario de Estudos Gallegos).
- Pérez Estaún, A.; Bastida, F.; Alonso, J.L.; Marquínez, J. L.; Aller, J; Álvarez Marrón, J; Marcos, A. & Pulgar, J. A. (1988): A thin-skinned tectonics model for an arcuate fold and thrust belt: the Cantabrian Zone (Variscan Ibero-Armorican Arc). *Tectonics*, 7: 517-537.
- Schoeller, W.R. and Powell, A.R. (1920): Villamaninite, a new mineral. *Mineralogical Magazine*, 19, 14-18.
- Sibley, D. F., and Gregg, J. M. (1984): Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. *Journal of Sedimentary Petrology*, 53, 908-931.
- Tucker, M.E. and Wright, V.P. (2005): Carbonate Sedimentology. Oxford.
- Ypma, P.J.; Evers, H.J. y Woensdregt, G.F. (1968): Mineralogy and geology of the Providencia Mine (Leon-Spain), type-locality of Villamaninite. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 174-192.

ANEXO 1. Datos del microscopio electrónico de barrido.



MP-B2-03 2.spx

Date:05/18/2015 12:23:29 AM HV:20.0kV Puls th.:1.28kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]

C	6	K-series	20.82	20.90	42.96	4.1
O	8	K-series	10.54	10.59	16.33	1.9
Mg	12	K-series	11.66	11.71	11.89	0.8
Si	14	K-series	0.28	0.28	0.25	0.1
S	16	K-series	11.43	11.47	8.83	0.5
Ca	20	K-series	7.19	7.22	4.44	0.3
Fe	26	K-series	3.25	3.27	1.44	0.1
Co	27	K-series	4.05	4.06	1.70	0.2
Ni	28	K-series	11.18	11.22	4.72	0.4
Cu	29	K-series	18.28	18.35	7.13	0.6
Se	34	K-series	0.92	0.92	0.29	0.1

Total:			99.59	100.00	100.00	

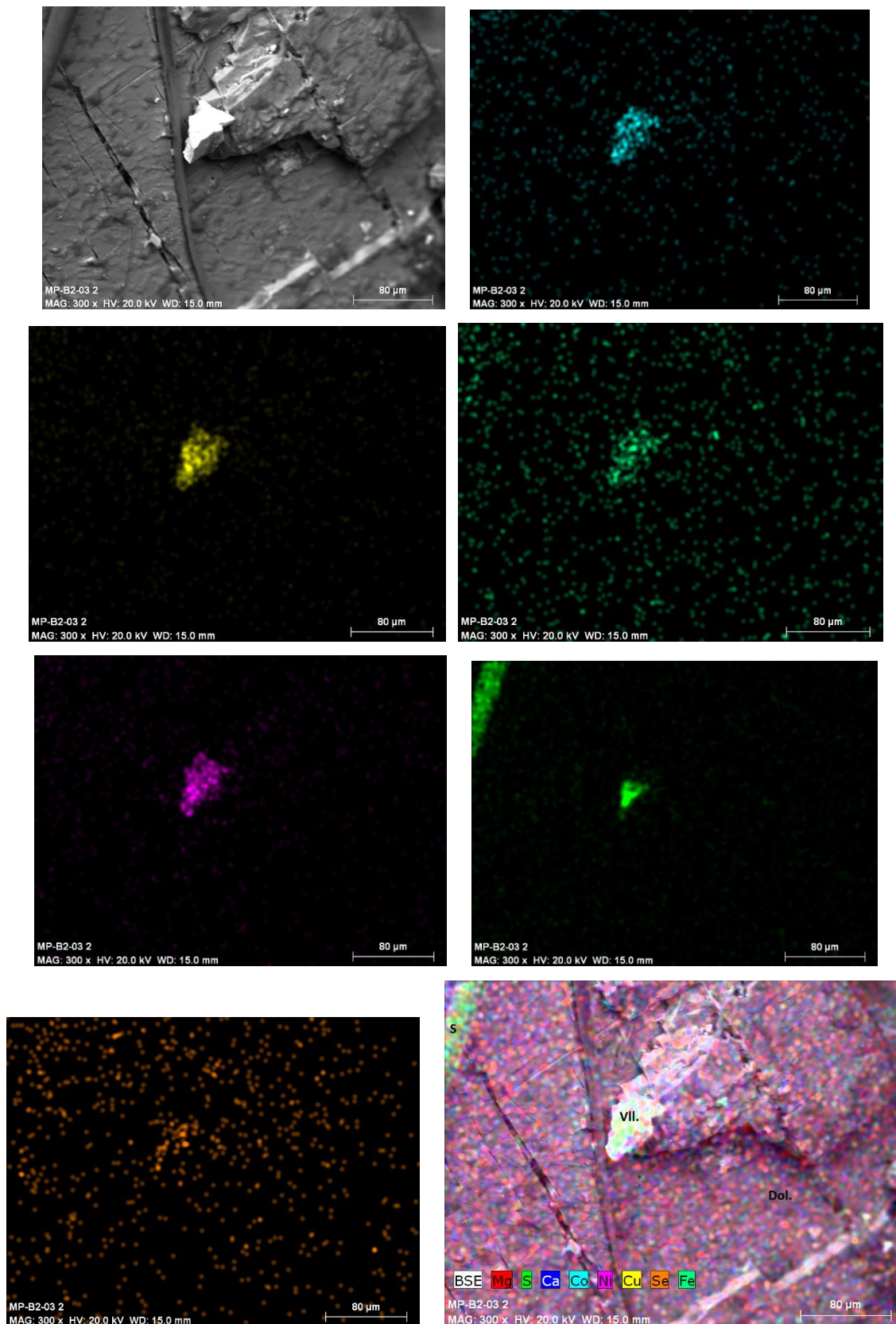
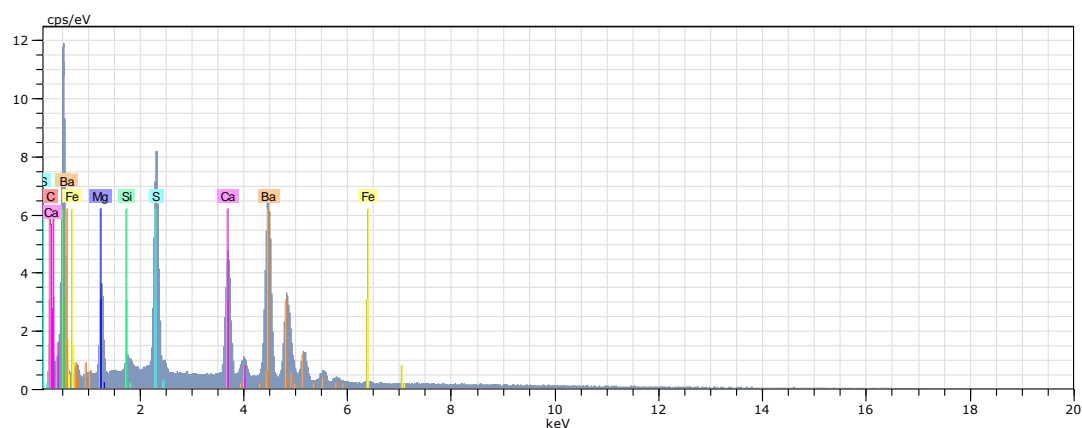


Figura 44. Figuras MEB con los datos de distribución de los elementos. De arriba abajo y de derecha a izquierda: original, Co, Cu, Fe, Ni, S, Se y mapping completo.

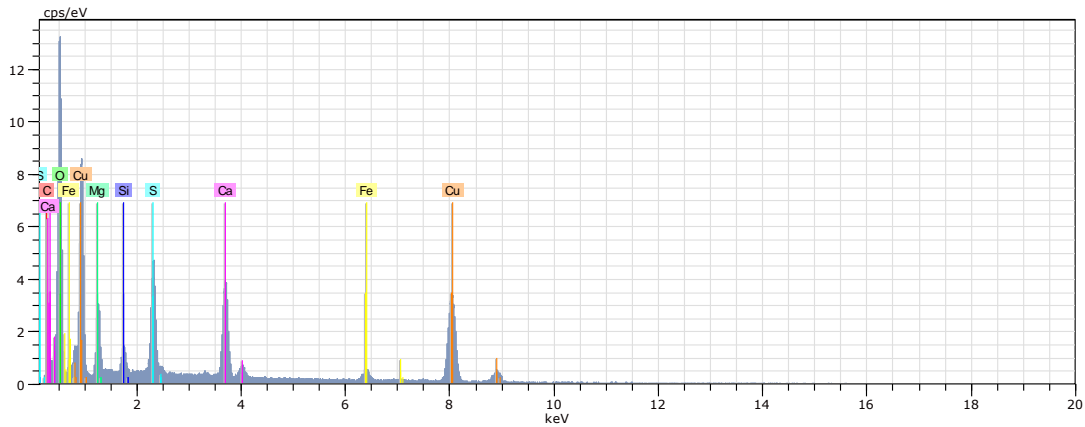
Muestra MP-B2-03.



MP-B2-03 4.spx

Date:05/18/2015 12:48:17 AM HV:20.0kV Puls th.:8.70kcps

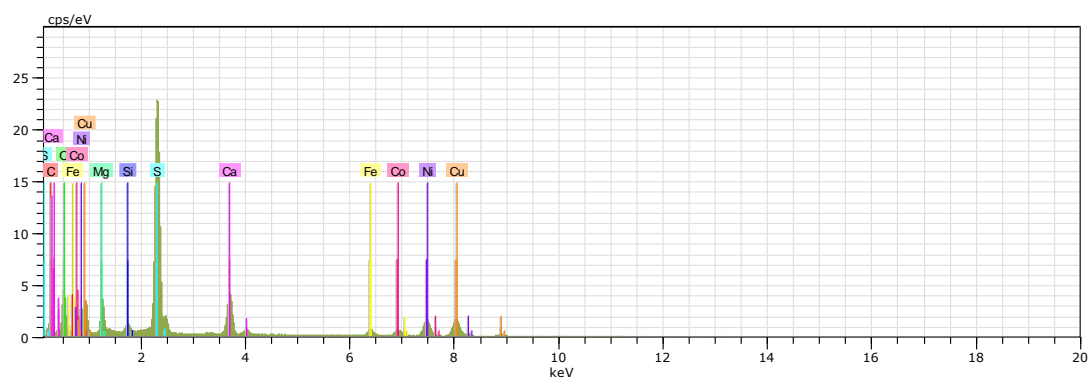
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	13.24	13.08	26.45	1.9
O	8	K-series	35.32	34.90	52.97	4.1
Mg	12	K-series	4.55	4.49	4.49	0.3
Si	14	K-series	0.57	0.56	0.48	0.1
S	16	K-series	7.93	7.84	5.94	0.3
Ca	20	K-series	6.34	6.26	3.79	0.2
Fe	26	K-series	0.24	0.24	0.10	0.0
Ba	56	L-series	33.03	32.63	5.77	0.9
Total:			101.21	100.00	100.00	



MP-B2-03 5.spx

Date:05/18/2015 12:53:30 AM HV:20.0kV Puls th.:7.07kcps

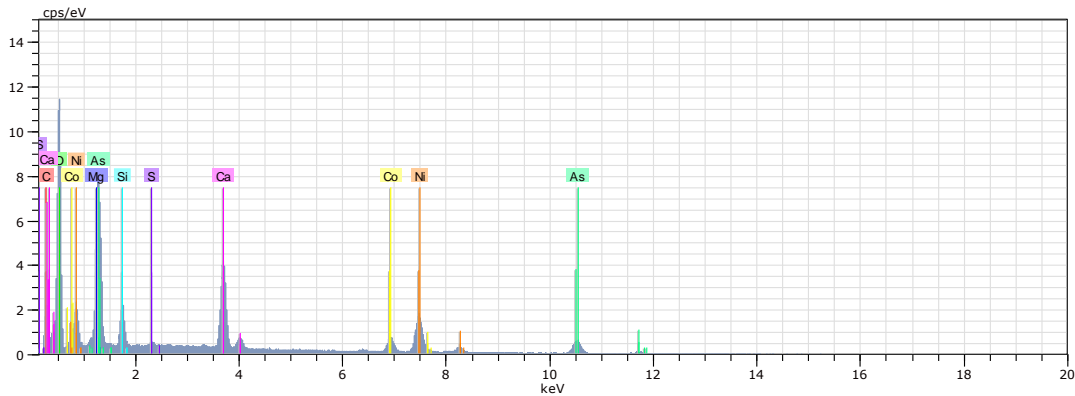
El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	13.59	13.30	23.07	2.1
O	8	K-series	45.32	44.34	57.74	5.3
Mg	12	K-series	4.28	4.19	3.59	0.3
Si	14	K-series	0.95	0.93	0.69	0.1
S	16	K-series	4.45	4.36	2.83	0.2
Ca	20	K-series	6.58	6.44	3.35	0.2
Fe	26	K-series	1.58	1.54	0.58	0.1
Cu	29	K-series	25.44	24.89	8.16	0.7
Total:			102.21	100.00	100.00	



MP-B2-03 6.spx

Date:05/18/2015 12:57:45 AM HV:20.0kV Puls th.:8.74kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	40.81	32.53	52.17	5.5
O	8	K-series	25.88	20.63	24.84	3.3
Mg	12	K-series	4.25	3.39	2.69	0.3
Si	14	K-series	0.79	0.63	0.43	0.1
S	16	K-series	24.38	19.43	11.67	0.9
Ca	20	K-series	6.01	4.79	2.30	0.2
Fe	26	K-series	1.83	1.46	0.50	0.1
Co	27	K-series	2.42	1.93	0.63	0.1
Ni	28	K-series	7.72	6.15	2.02	0.2
Cu	29	K-series	11.36	9.05	2.74	0.3
Total:			125.46	100.00	100.00	



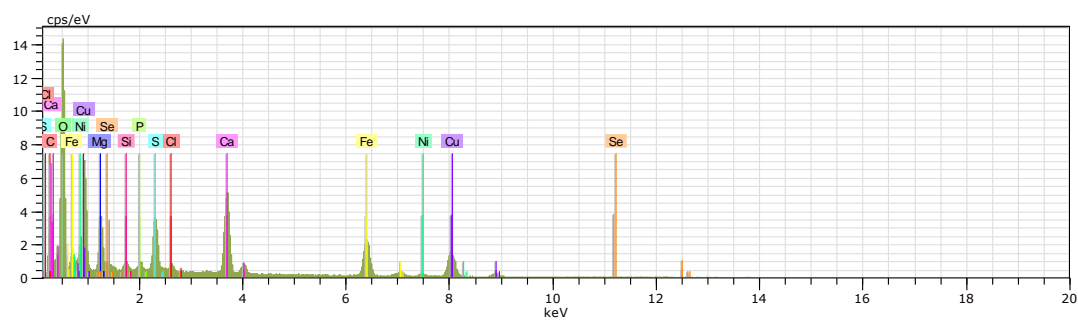
MP-B2-03 6B.spx

Date:05/18/2015 12:59:43 AM HV:20.0kV Puls th.:6.11kcps

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

C	6	K-series	20.10	18.78	30.98	2.9
O	8	K-series	46.69	43.62	54.02	5.5
Mg	12	K-series	3.46	3.23	2.63	0.2
Si	14	K-series	1.79	1.67	1.18	0.1
S	16	K-series	0.16	0.15	0.09	0.0
Ca	20	K-series	7.15	6.68	3.30	0.2
Co	27	K-series	3.57	3.34	1.12	0.1
Ni	28	K-series	10.35	9.67	3.26	0.3
As	33	K-series	13.78	12.87	3.41	0.5

Total:			107.04	100.00	100.00	



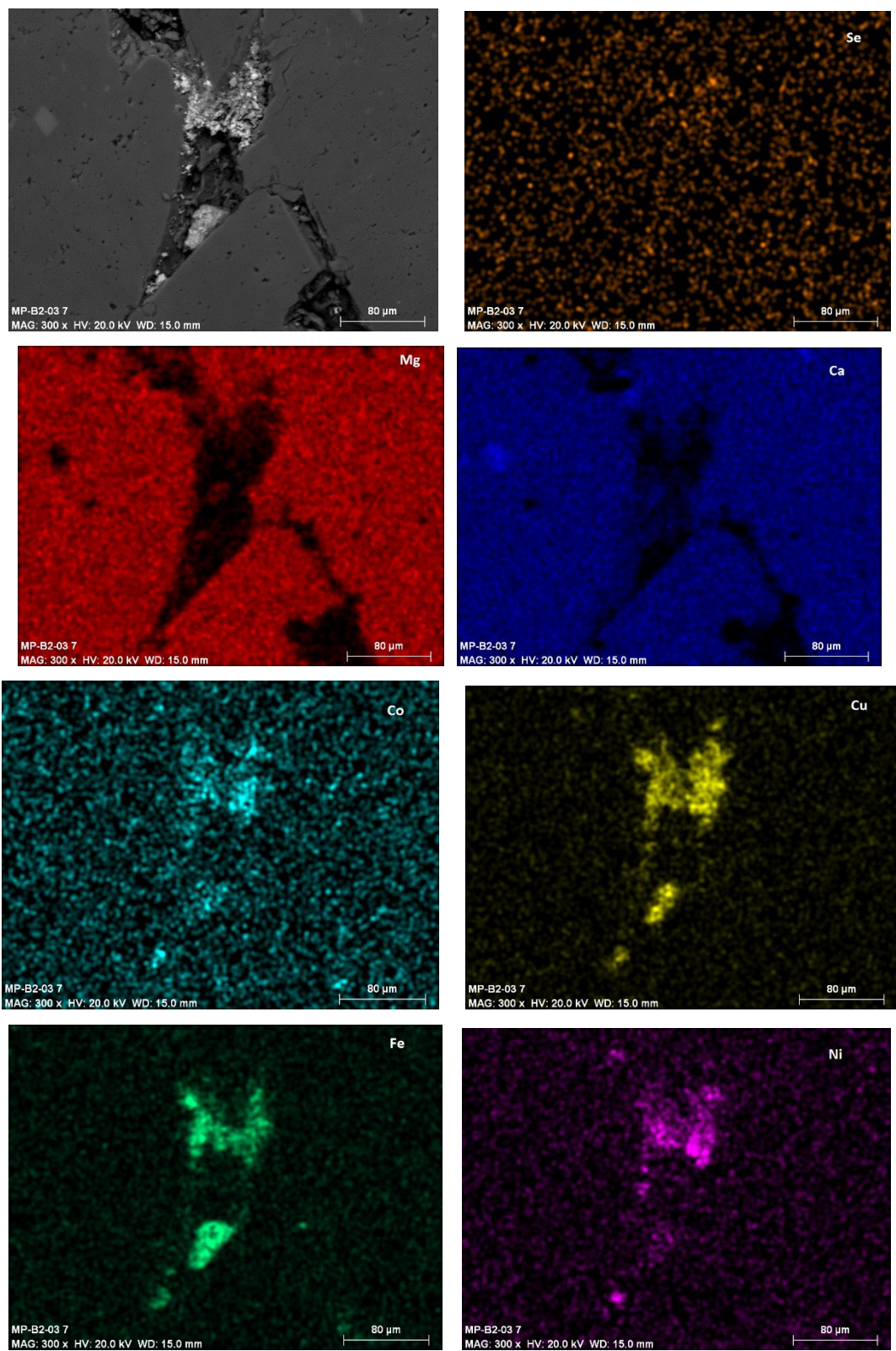
MP-B2-03 7A.spx

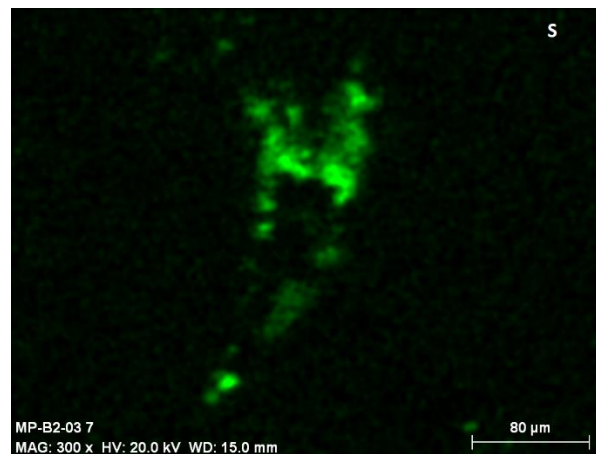
Date:05/18/2015 1:04:39 AM HV:20.0kV Puls th.:7.22kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]

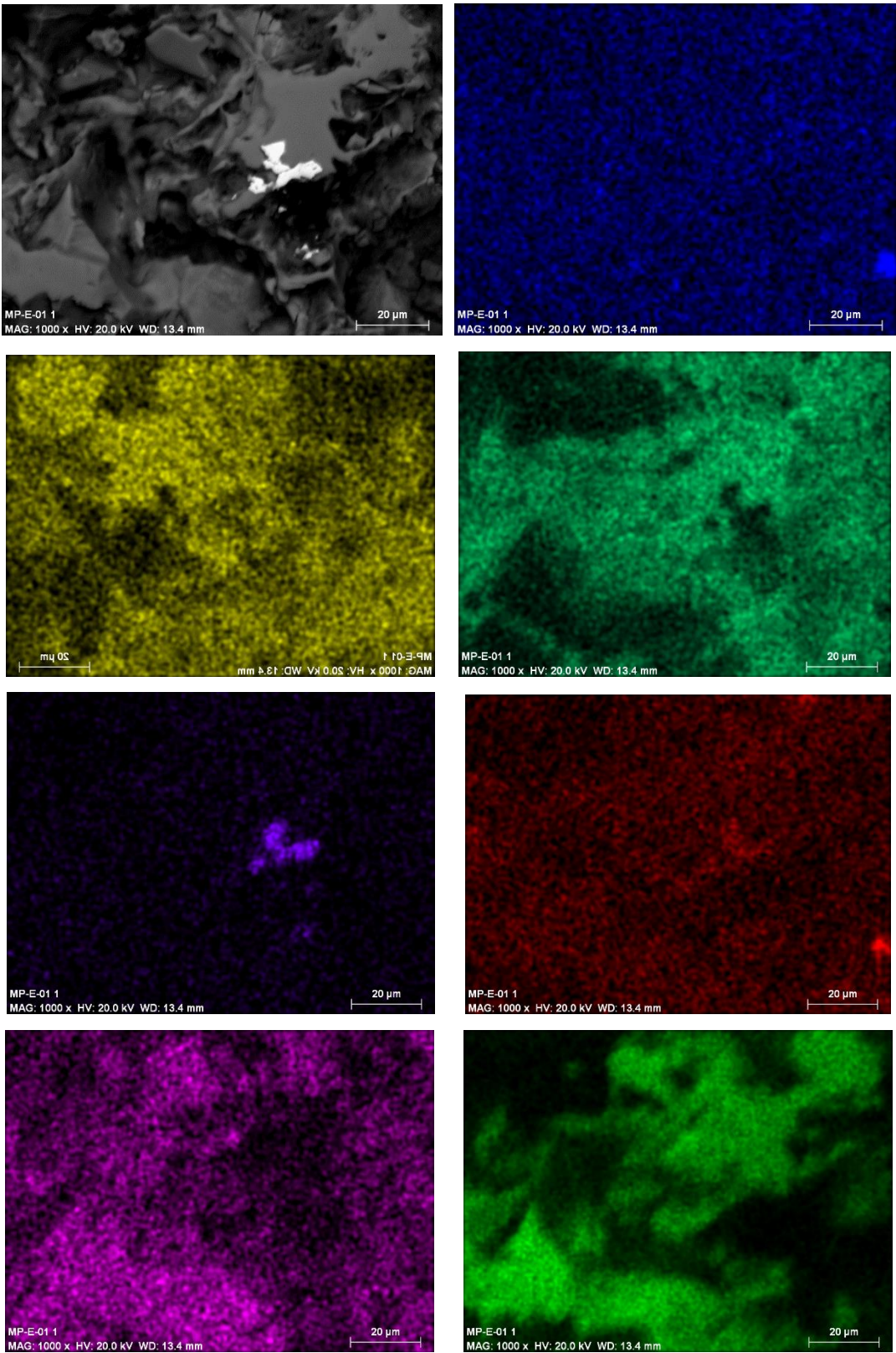
C	6	K-series	26.68	21.32	32.79	3.6
O	8	K-series	58.29	46.59	53.79	6.7
Mg	12	K-series	4.43	3.54	2.69	0.3
Si	14	K-series	0.53	0.42	0.28	0.1
P	15	K-series	0.57	0.46	0.27	0.1
S	16	K-series	3.28	2.63	1.51	0.1
Cl	17	K-series	0.52	0.42	0.22	0.0
Ca	20	K-series	7.34	5.87	2.71	0.2
Fe	26	K-series	9.52	7.61	2.52	0.3
Ni	28	K-series	0.87	0.70	0.22	0.1
Cu	29	K-series	12.26	9.80	2.85	0.4
Se	34	K-series	0.81	0.65	0.15	0.1

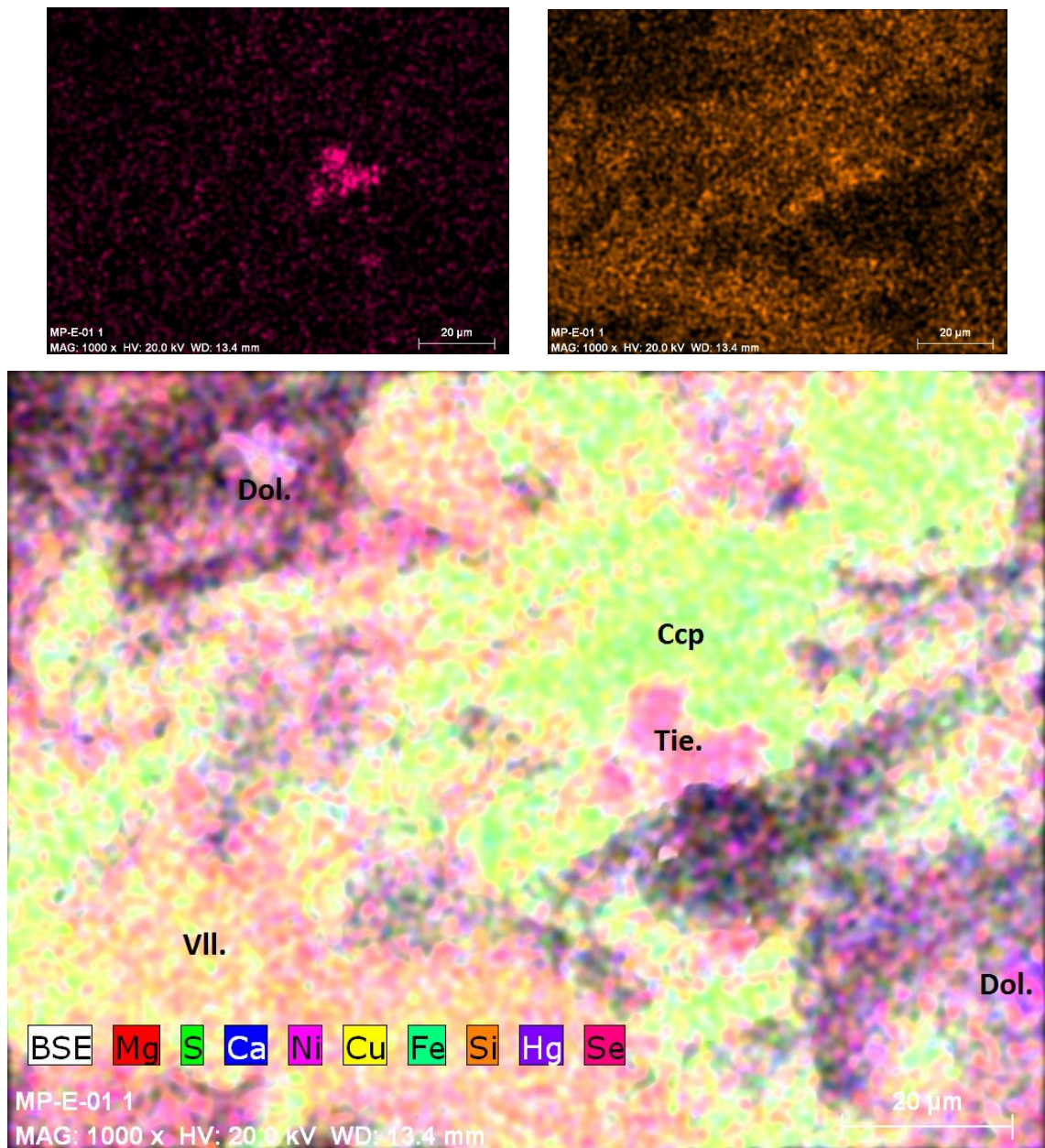
Total:			125.11	100.00	100.00	

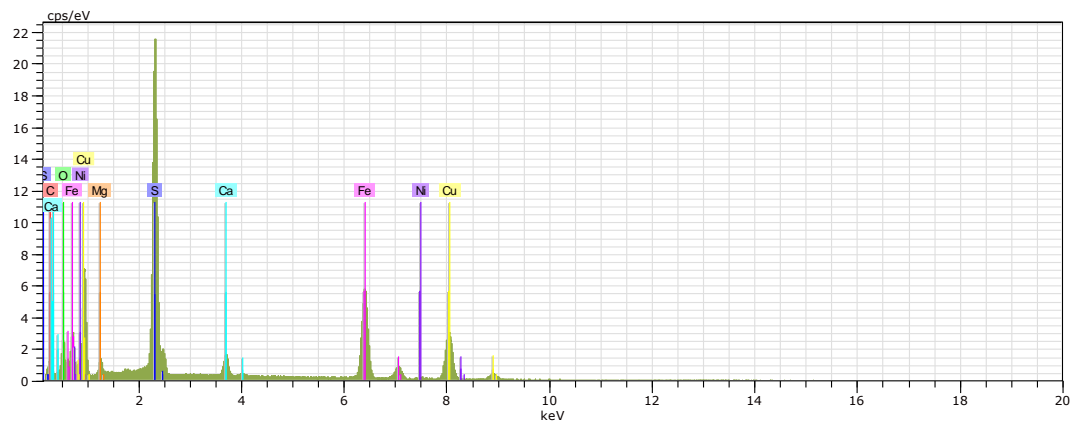




MP-E-01 1







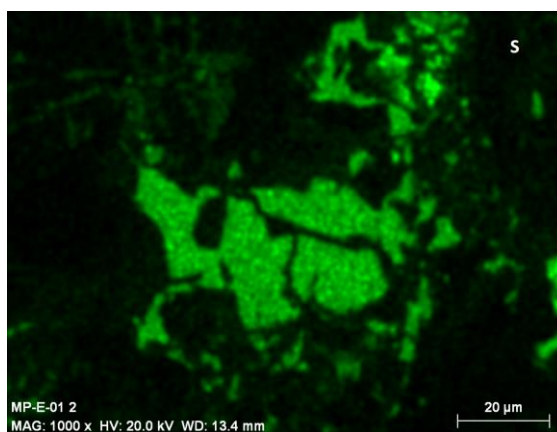
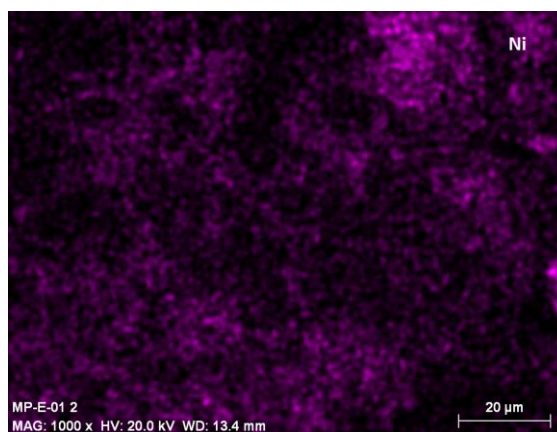
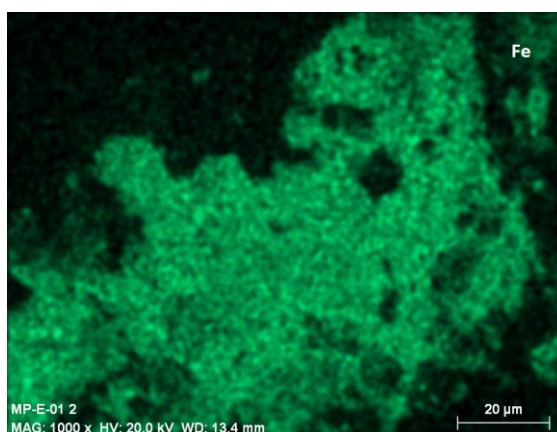
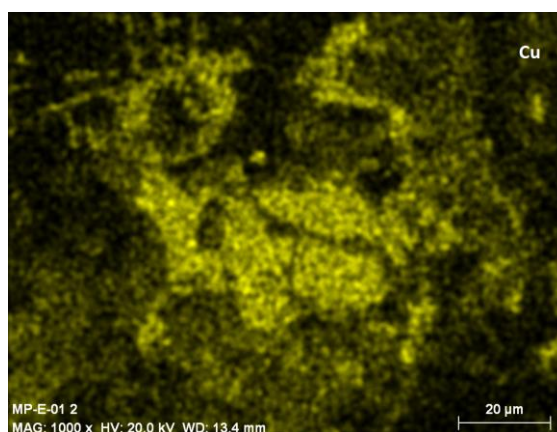
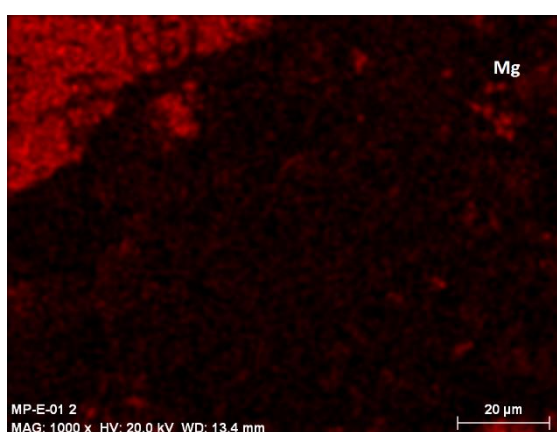
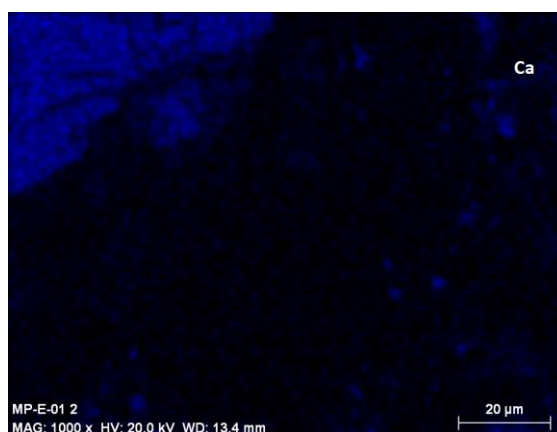
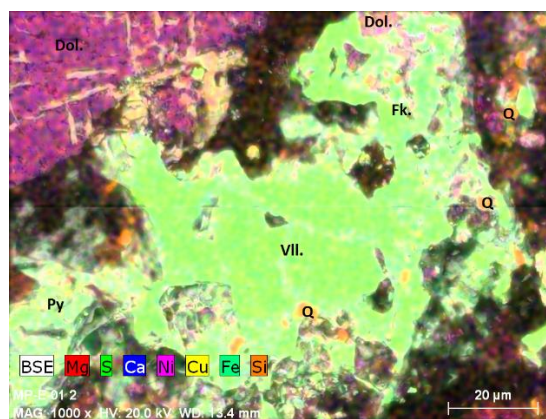
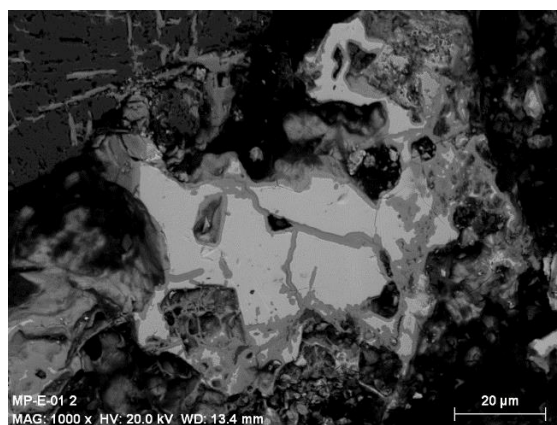
MP-E-01 2.spx

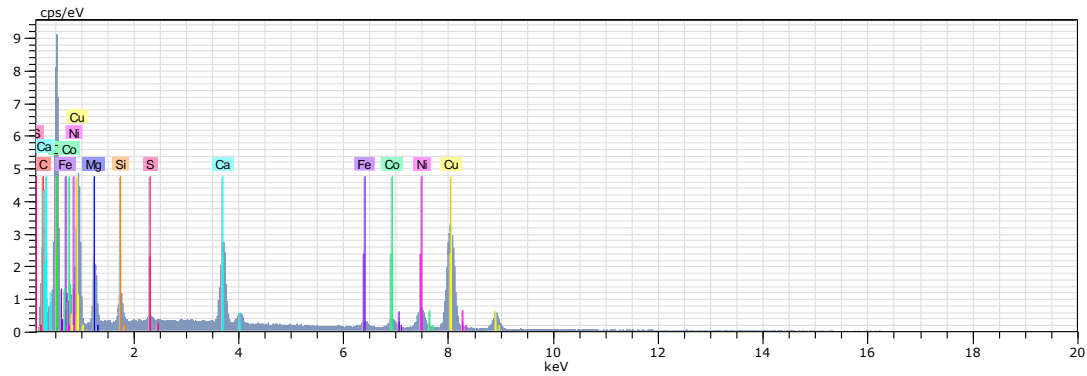
Date:05/18/2015 3:21:48 AM HV:20.0kV Puls th.:9.30kcps

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

C	6	K-series	25.12	25.80	51.41	3.6
O	8	K-series	10.68	10.96	16.40	1.5
Mg	12	K-series	1.13	1.16	1.14	0.1
S	16	K-series	15.94	16.37	12.22	0.6
Ca	20	K-series	2.14	2.20	1.31	0.1
Fe	26	K-series	20.92	21.49	9.21	0.6
Ni	28	K-series	0.31	0.32	0.13	0.0
Cu	29	K-series	21.12	21.69	8.17	0.6

Total:			97.36	100.00	100.00	





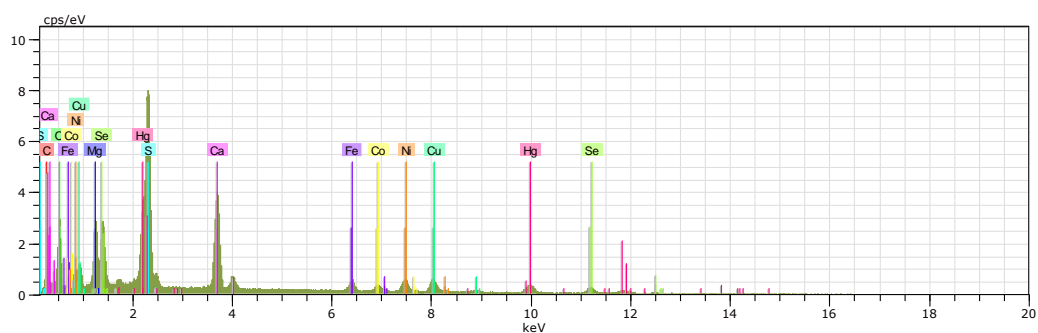
MP-E-01 3.spx

Date:05/18/2015 3:25:49 AM HV:20.0kV Puls th.:5.22kcps

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error
 [wt. %] [wt. %] [at. %] [wt. %]

C	6	K-series	28.33	26.57	42.81	3.8
O	8	K-series	37.15	34.85	42.15	4.4
Mg	12	K-series	4.12	3.86	3.07	0.3
Si	14	K-series	1.19	1.11	0.77	0.1
S	16	K-series	0.23	0.22	0.13	0.0
Ca	20	K-series	4.60	4.32	2.08	0.2
Fe	26	K-series	0.59	0.55	0.19	0.0
Co	27	K-series	1.17	1.10	0.36	0.1
Ni	28	K-series	3.49	3.28	1.08	0.1
Cu	29	K-series	25.75	24.15	7.35	0.7

Total: 106.62 100.00 100.00



MP-E-01 5.spx Date:05/13/2015 12:25:13 AM

HV:20.0kV Puls th.:5.85kcps

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error

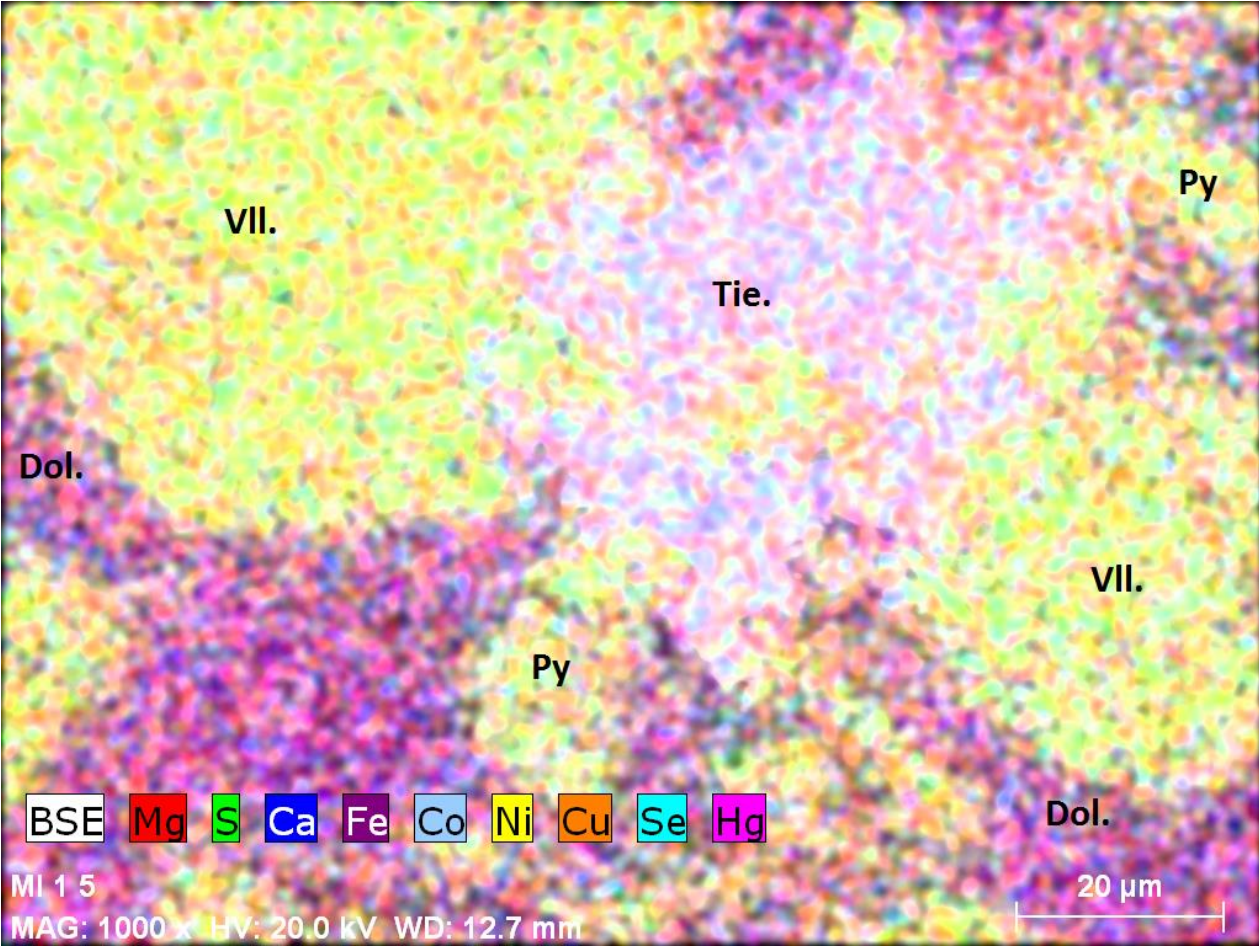
[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

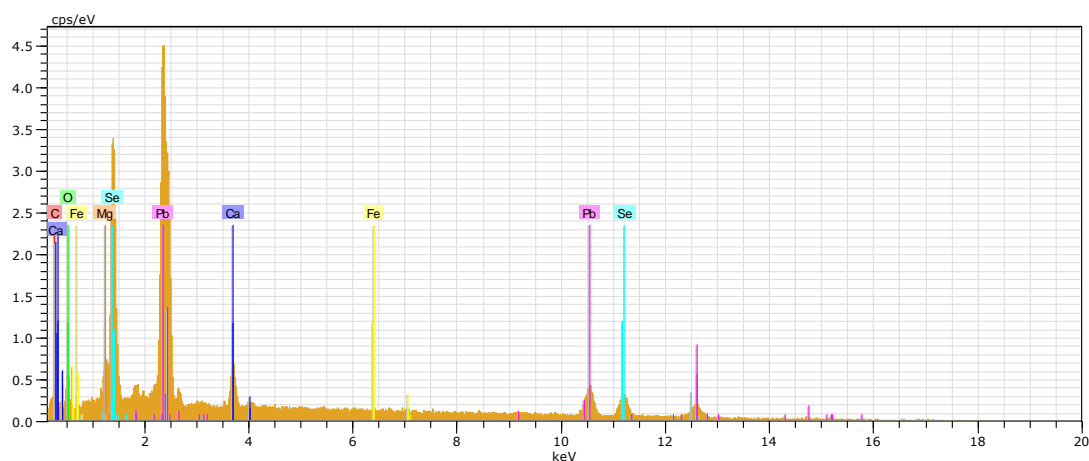
```

-----
C 6 K-series 14.90 14.23 32.81 2.4
O 8 K-series 20.01 19.10 33.07 2.7
Mg 12 K-series 5.16 4.93 5.62 0.3
S 16 K-series 11.72 11.19 9.66 0.4
Ca 20 K-series 11.63 11.10 7.67 0.4
Fe 26 K-series 2.32 2.21 1.10 0.1
Co 27 K-series 1.55 1.48 0.70 0.1
Ni 28 K-series 3.61 3.44 1.62 0.1
Cu 29 K-series 5.05 4.82 2.10 0.2
Se 34 K-series 9.11 8.70 3.05 0.4
Hg 80 L-series 19.68 18.79 2.59 0.7
-----

```

Total: 104.72 100.00 100.00

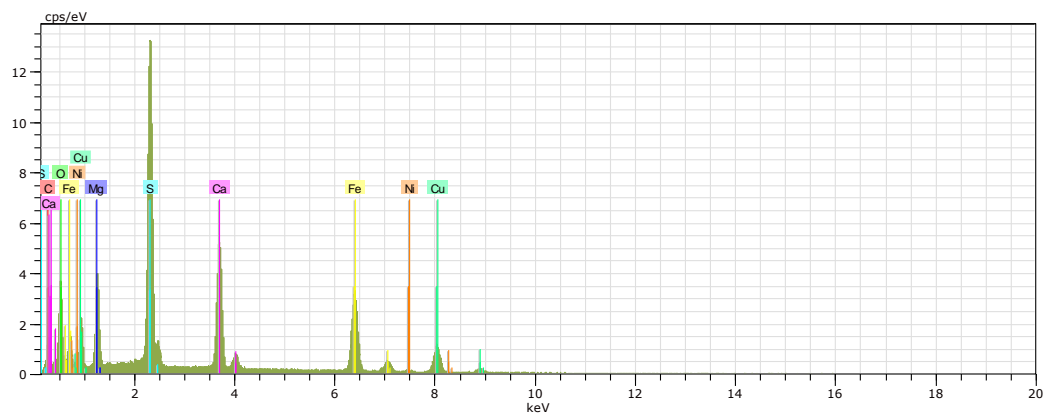




MP E 03A-1.spx

Date:05/29/2015 1:13:10 AM HV:20.0kV Puls th.:3.42kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	8.61	9.31	39.91	1.8
O	8	K-series	6.87	7.42	23.88	1.3
Mg	12	K-series	1.19	1.29	2.73	0.1
Ca	20	K-series	3.75	4.05	5.20	0.2
Fe	26	K-series	0.07	0.08	0.07	0.0
Se	34	K-series	20.34	22.00	14.34	0.7
Pb	82	L-series	51.65	55.85	13.87	1.7
Total:			92.49	100.00	100.00	



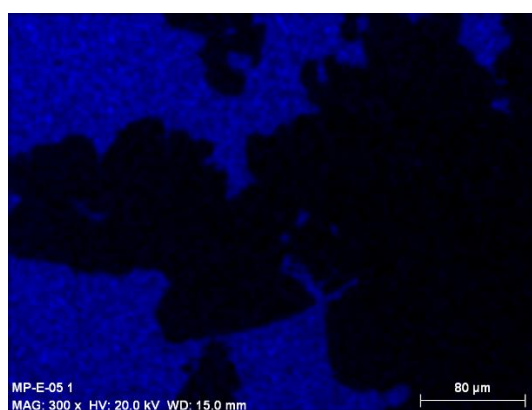
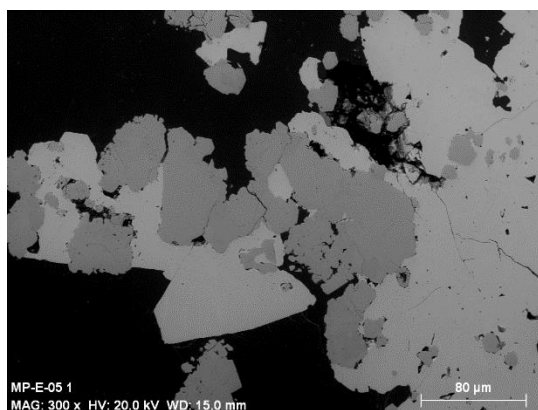
MP-E-05 1.spx Date:10/13/2005 1:37:48 AM HV:20.0kV

Puls th.:6.36kcps

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

C	6	K-series	23.04	21.87	39.43	3.5
O	8	K-series	24.32	23.08	31.24	3.2
Mg	12	K-series	6.39	6.06	5.40	0.4
S	16	K-series	13.94	13.23	8.94	0.5
Ca	20	K-series	11.06	10.49	5.67	0.4
Fe	26	K-series	15.63	14.83	5.75	0.4
Ni	28	K-series	0.51	0.49	0.18	0.0
Cu	29	K-series	10.49	9.96	3.39	0.3

Total: 105.37 100.00 100.00



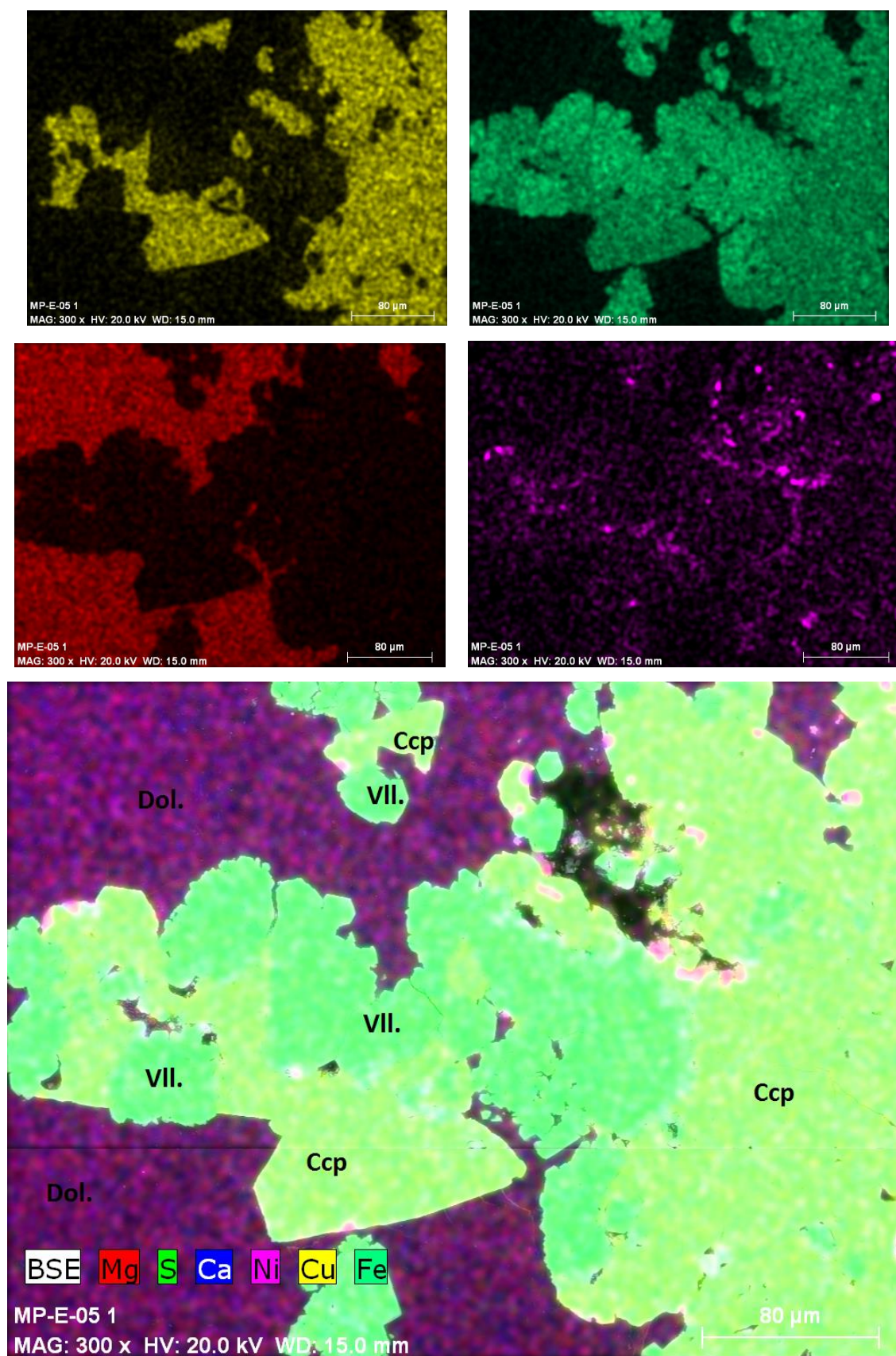
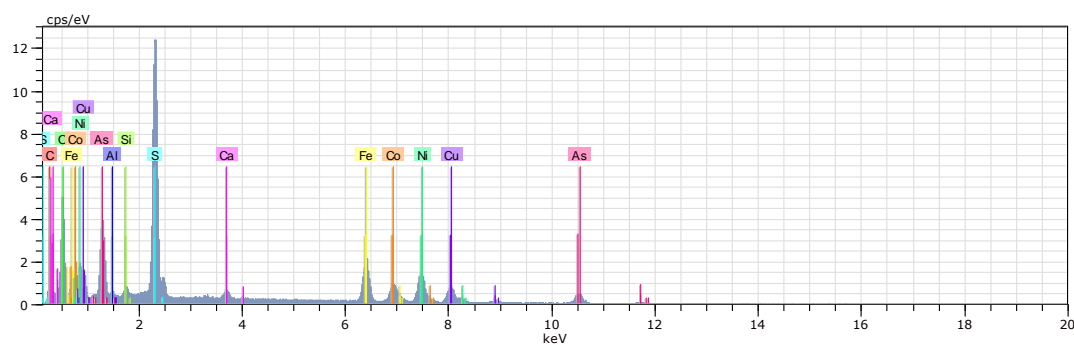


Figure 10 displays eight backscattered electron (BSE) and energy-dispersive X-ray (EDX) maps of sample MP-E-05 2. The images are arranged in a 4x2 grid. Each panel includes a scale bar of 80 μm and technical parameters: MAG: 300 x, HV: 20.0 kV, WD: 15.0 mm.

- Top Left:** BSE image showing mineral grains.
- Top Right:** EDX map for S (blue).
- Second Row Left:** BSE image showing mineral grains.
- Second Row Right:** EDX map for Ca (green).
- Third Row Left:** BSE image showing mineral grains.
- Third Row Right:** EDX map for Ni (red).
- Bottom Left:** BSE image showing mineral grains.
- Bottom Right:** EDX map for Cu (yellow), Fe (cyan), and As (magenta). Labels include Dol., Ccp., VII., and Nq.



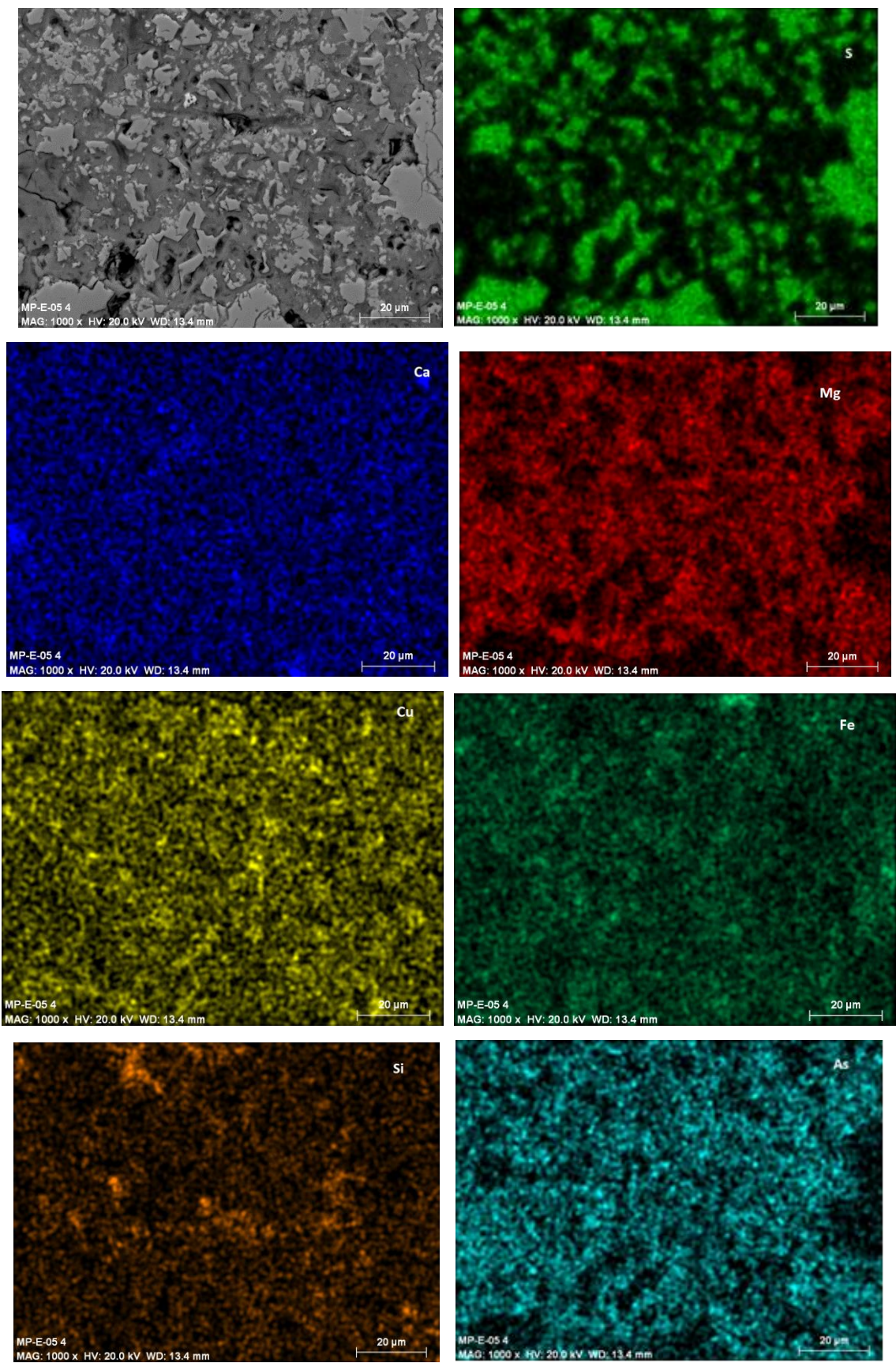
MP-E-05 4.spx

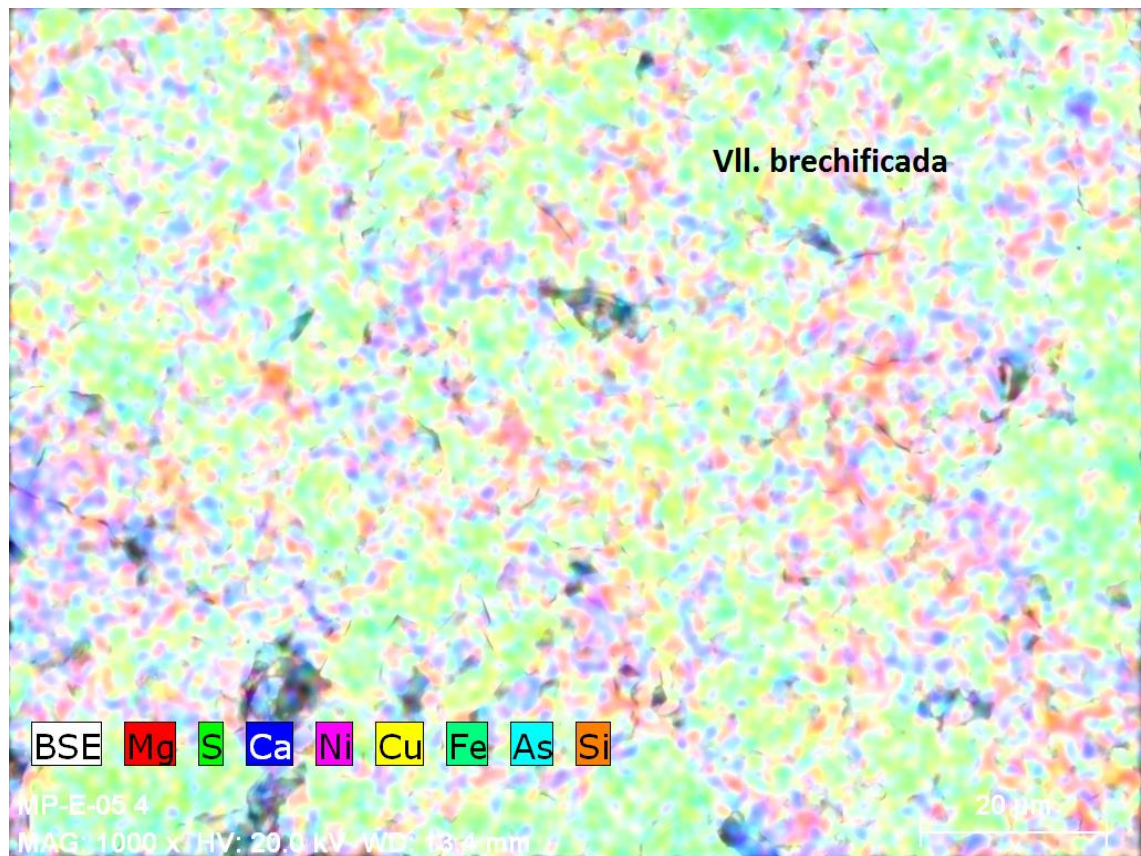
Date:05/18/2015 2:06:51 AM HV:20.0kV Puls th.:6.48kcps

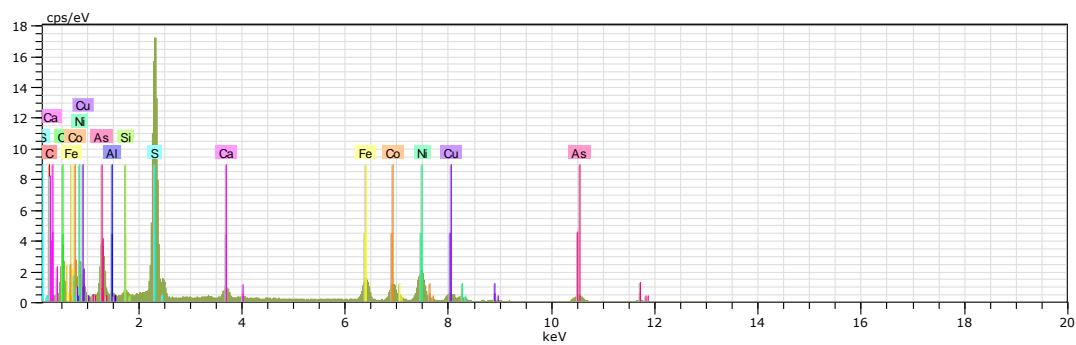
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]

C	6	K-series	20.89	19.34	37.59	3.3
O	8	K-series	25.44	23.55	34.37	3.2
Al	13	K-series	0.40	0.37	0.32	0.0
Si	14	K-series	0.59	0.55	0.46	0.1
S	16	K-series	18.67	17.28	12.58	0.7
Ca	20	K-series	0.89	0.82	0.48	0.1
Fe	26	K-series	8.77	8.12	3.40	0.3
Co	27	K-series	4.88	4.51	1.79	0.2
Ni	28	K-series	9.39	8.69	3.46	0.3
Cu	29	K-series	6.68	6.18	2.27	0.2
As	33	K-series	11.42	10.57	3.29	0.4

Total:			108.02	100.00	100.00	







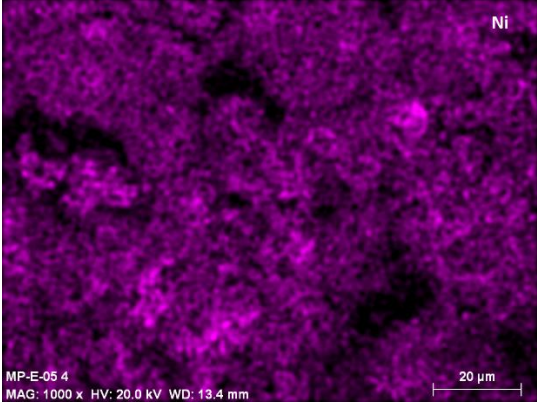
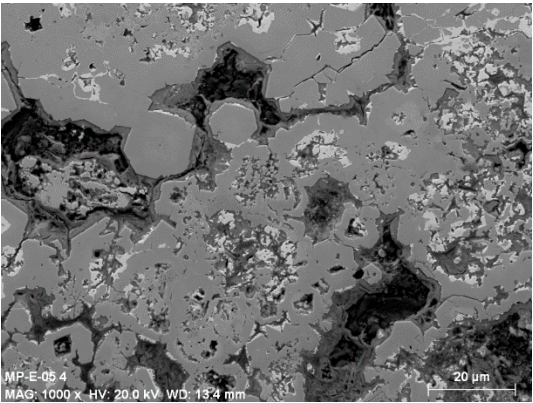
MP-E-05 5.spx

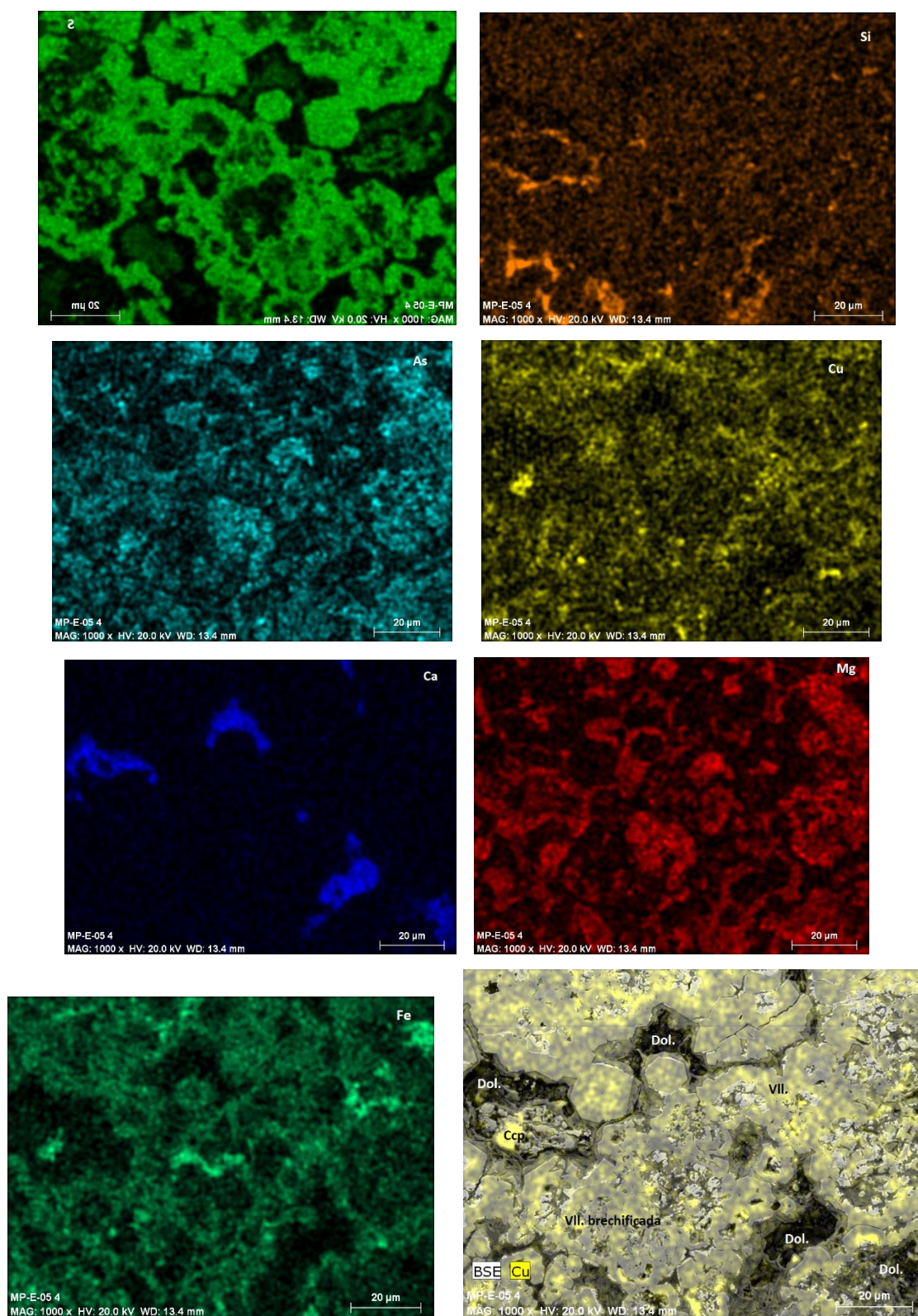
Date:05/18/2015 2:22:58 AM HV:20.0kV Puls th.:7.01kcps

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

C	6	K-series	10.67	10.14	23.58	2.1
O	8	K-series	19.77	18.79	32.80	2.6
Al	13	K-series	0.47	0.45	0.46	0.1
Si	14	K-series	0.69	0.65	0.65	0.1
S	16	K-series	26.73	25.41	22.13	1.0
Ca	20	K-series	1.97	1.87	1.30	0.1
Fe	26	K-series	6.81	6.47	3.24	0.2
Co	27	K-series	6.53	6.21	2.94	0.2
Ni	28	K-series	14.45	13.73	6.53	0.4
Cu	29	K-series	4.76	4.52	1.99	0.2
As	33	K-series	12.35	11.74	4.38	0.4

Total:			105.19	100.00	100.00	





ANEXO 2. Abreviaturas de minerales.

Nombre del mineral	Composición	Abreviatura	Abreviación en Kretz (1983)
Azufre	S	S	Identificativa
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Azu	Nuevo
Barita	BaSO_4	Brt	Identificativa
Calcita	CaCO_3	Cc	Identificativa
Calcopirita	CuFeS_2	Ccp	Identificativa
Calcosina	Cu_2S	Cs	Nuevo
Carmenesita	CuS_2	Car	Nuevo
Cinabrio	HgS	Cnb	Identificativa
Clausthalita	PbSe	Cla	Nuevo
Cobaltita	CoAsS	Cobt	Identificativa
Covellina	CuS	Cv	Identificativa
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dol	Identificativa
Fukuchilita	Cu_3FeS_8	Fk	Nuevo
Linneíta	Co_3S_4	Ln	Identificativa
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Mlq	Nuevo
Marcasita	FeS_2	Mrc	Identificativa
Niquelina	NiAs	Nq	Identificativa
Pirita	FeS_2	Py	Identificativa
Quarzo	SiO_2	Q	Identificativa
Rejalgar	AsS	Rj	Nuevo
Rutilo	TiO	Rt	Identificativa
Sílice amorfa	Si	Si	Identificativa
Tiemannita	HgSe	Tie	Identificativa
Uraninita	UO_2	Uran	Identificativa
Vaesita	NiS_2	Vae	Nuevo
Villamaninita	$(\text{Cu},\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{S}_2$	Vll	Nuevo